

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 94191210.8

[51] Int. Cl.⁶

C07C 39/16

[43] 公开日 1996 年 3 月 6 日

[22] 申请日 94.2.16

[30] 优先权

[32] 93.2.17 [33] CN[31] 93101417.4

[86] 国际申请 PCT/CN94/00011 94.2.16

[87] 国际公布 WO94/19302 英 94.9.1

[85] 进入国家阶段日期 95.8.17

[71] 申请人 中国石化总公司

地址 北京市

共同申请人 天津大学

[72] 发明人 谈道 张敏华 余深波

刘宗章 钱胜华 李传兆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

C07C 37/20 C07C 37/84

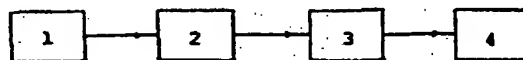
B01D 3/38 B01D 3/22

权利要求书 5 页 说明书 55 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 生产高纯和超高纯双酚-A的新方法

[57] 摘要

将 4—2mol 苯酚与 1mol 丙酮在多段悬浮床反应塔 (41) 中反应, 塔内设多块多孔塔板 (42) 和降液管 (43), 板上和管顶放筛网 (44 和 45), 网上放树脂催化剂颗粒 (46), 其中全部苯酚送到最高塔板上, 全部丙酮沿塔壁上数个人口管 (52) 送入, 反应时惰性气体在塔内向上流动, 使塔板上催化剂和反应液形成悬浮体并带出水分。然后将反应混合物直接冷却形成双酚-A/苯酚加合物晶体及母液, 固/液分离后脱除苯酚而得到高质量双酚-A。



(BJ) 第 1456 号

1. 双酚-A 生产方法, 其步骤包括 (1) 在催化剂存在下将过量苯酚与丙酮进行反应, (2) 将反应混合物冷却而形成双酚-A 与苯酚的加合物晶体和母液, (3) 从母液中分出加合物晶体和(4)从加合物晶体中脱除苯酚,

其特征在于, 在步骤 (1) 中, 过量苯酚与丙酮在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中进行反应, 该反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板,

(ii) 放在每块塔板上的第一筛网,

(iii) 将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部均连接有第二筛网, 该第二筛网, 每一根所说降液管的一部分, 反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室, 和

(iv) 放入该催化剂室中的固体粒状形式的改性强酸型离子交换树脂催化剂,

并且其特征还在于, 在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔, 所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上, 而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去。

2. 根据权利要求 1 所述生产双酚-A 的方法,

其特征在于, 在步骤 (2) 中在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物流出物料冷却以形成含有双酚-A 和苯酚的 1 : 1 mol 比例加合物晶体和母液的浆料, 该结晶器中设有两台过滤装置, 并用循环泵让一部分浆料交替地通过其中一台过滤装置, 所说

的这部分浆料中含有双酚-A和苯酚的加合物细晶，其晶粒尺寸小于预定的截取晶粒尺寸，这部分浆料通过过滤装置后引入至少一台细晶消除器，再用所述或另一循环泵使消除细晶后得到的溶液交替地通过另一台过滤装置后回送入结晶器。

3. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，在步骤(4)中从上述第(3)步得到的加合物晶体中脱除苯酚，其中将加合物晶体引入真空或惰性气流脱酚器，在真空中或在惰性气流存在下将加合物晶体加热到其熔点以下的温度以使晶体分解成汽相和固相，真空下或用惰性气流抽出汽相并排出高纯双酚-A固相产品。

4. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，该方法的步骤中还包括(5)在重结晶器中将上述第(4)步得到的高纯双酚-A晶体进行重结晶，以及(6)从结晶母液中分出双酚-A晶体后任选将分离出来的双酚-A晶体进行洗涤而得到超纯双酚-A产品。

5. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，所述塔板为筛板塔板或浮阀塔板。

6. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，放在塔板上的筛网筛孔小于催化剂颗粒的粒径。

7. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，反应塔中设置的每块塔板上的催化剂装料量范围为催化剂和反应液体的总体积的大约3%至大约10%（体积）。

8. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，送入反应-汽提装置的苯酚与丙酮的mol比例范围为大约4至大约12。

9. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，送入反应-汽提装置的苯酚与丙酮的mol比例范围
为大约7至大约12。

10. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，送入反应-汽提装置的苯酚与丙酮的mol比例范围
为大约7。

11. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，反应温度范围为大约60℃至大约130℃。

12. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，反应温度范围为大约80℃至大约100℃。

13. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，以干催化剂重量为基础计算的停留时间范围为大约
0.25至大约2小时。

14. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，惰性气流包括氮气。

15. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，上升的气流速度范围为大约0.006至大约0.075m/s。

16. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，惰性气流从反应-汽提装置中排出，从该惰性气流
中分出水后将惰性气体循环送到反应塔底部。

17. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，来自步骤(1)的缩合反应混合物流出物料直接冷
却而以加合物晶体形式析出双酚-A，该加合物晶体含有1:1mol
比例的双酚-A和苯酚。

18. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，将反应混合物冷却到大约40℃以上。

19. 根据权利要求1所述生产双酚-A的方法，

其特征不在于，将反应混合物冷却到大约 42°C 。

2 0. 根据权利要求 2 所述生产双酚-A 的方法，

其特征不在于，将苯酚和丙酮送入反应-汽提装置中，其中苯酚：丙酮的mol比例为大约 4 : 1 至大约 12 : 1，反应在大约 60°C 至大约 130°C 的温度范围内进行，而且步骤 (4) 中包括将加合物晶体送入真空或惰性气流脱酚器中，将加合物晶体加热到低于其熔点的温度以使该晶体分解成汽相和固相并排出该高纯度双酚-A 固相产品。

2 1. 根据权利要求 2 0 所述生产双酚-A 的方法，

其特征不在于，该方法的步骤中包括 (5) 在溶剂存在下将上述步骤 (4) 中得到的高纯度双酚-A 重结晶，以及 (6) 从结晶母液中分出双酚-A 晶体而得到超高纯双酚-A 产品。

2 2. 双酚-A 生产方法，其中包括将丙酮与苯酚反应而形成含有双酚-A 和水的反应混合物，将反应混合物的排出部分冷却而形成双酚-A / 苯酚加合物晶体，从结晶母液中分出加合物晶体，并从加合物晶体中脱除苯酚而得到双酚-A，

其特征不在于，丙酮与苯酚的反应在反应塔中进行，该塔中设有多块多孔塔板，而这些塔板上又放有粒状催化剂，以及在反应期间让惰性气体向上通过反应塔以对催化剂颗粒进行搅动，同时从反应混合物中汽提除去水，从而形成具有低水含量的反应混合物流出物料。

2 3. 根据权利要求 2 2 所述生产双酚-A 的方法，

其特征不在于，在冷却期间，反应混合物流出物料在结晶器中冷却，该结晶器中包括有至少第一和第二过滤装置，结晶后将晶粒尺寸小于预定的截取晶粒尺寸的部分反应混合物泵送通过第一过滤装置，然后将其引入细晶消除器中，细晶溶解后得到溶液，之后经过第二过滤装置而将该溶液送回结晶器中，经过预定的一段时间后改变经过过

滤装置的循环方向，其中将部分结晶后的反应混合物泵送通过第二过滤装置，然后将其引入细晶消除器中并最后经过第一过滤装置而返回到结晶器中。

2.4. 根据权利要求2.2所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，在真空脱酚器或通惰性气流的气体脱酚器中脱除加合物晶体中的苯酚。

2.5. 根据权利要求2.3所述生产双酚-A的方法，

其特征在于，在真空脱酚器或通惰性气流的气体脱酚器中脱除加合物晶体中的苯酚。

说明书

生产高纯和超高纯双酚-A的新方法

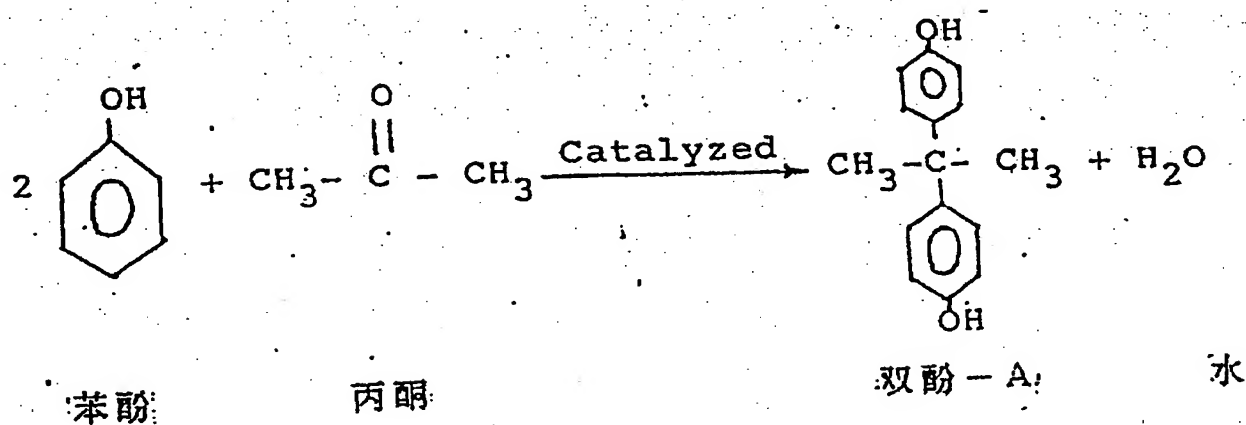
本发明涉及高纯或者聚碳酸酯级和超高纯双酚-A的生产方法。更具体地讲，本发明涉及高纯和超高纯2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚-A，下文中有时简称为“4, 4-BPA”或者“p, p-BPA”或者进一步简称为“BPA”)的简化生产方法，其中进料(苯酚和丙酮)转化率以及对双酚-A的选择性均很高，该方法是在改性离子交换树脂催化剂存在下将苯酚和丙酮进行缩合反应，缩合过程中采用了新开发的多段悬浮床反应-汽提工艺，缩合之后从反应段排出的缩合液或液态缩合反应混合物不用经过任何中间浓缩步骤即可送去结晶，而在结晶步骤中采用新开发的消除细晶工艺并在脱酚步骤中采用新开发的汽-固脱酚工艺。更进一步，本发明涉及新开发的多段悬浮床反应-汽提装置，从该装置中排出的物流可直接送去进行结晶步骤，而无需将所得到的缩合反应混合物排出物进行任何中间浓缩步骤，因为其中的双酚-A浓度足以在被冷却时立即形成摩尔比为1:1的双酚-A与苯酚的加合物结晶。

双酚-A为工业上生产各种聚合物，包括聚芳族化合物，聚酰胺，聚醚亚胺，聚砜和聚碳酸酯，环氧树脂以及改性酚-醛树脂的原料或中间产物。为了制成高质量的聚碳酸酯，必须应用无色的高纯双酚-A。

聚碳酸酯又是基本的工程塑料。这类聚合物具有优异的耐高温性能，高冲击强度以及良好的绝缘性能。这些聚合物在工业领域起着越来越重要的作用，例如可用于化学，机械以及电力/电子工程。最

近，激光数据存储盘在各工业领域已得到广泛的应用，例如已用于计算机和音像工业，因为光学数据存储技术具有许多巨大的优越性。生产光学数据存储基板的原料必须为用几乎无色的超高纯双酚-A〔其中双酚-A含量高于大约99.99%（重量）〕制成的聚碳酸酯。而超高纯双酚-A不仅纯度高，而且还应当满足有关色相（color），透光率，灰分和铁含量等方面的极其严格的标准。这又进而对双酚-A的合成和提纯方面提出了比生产常用聚碳酸酯级双酚-A时更高的要求。

双酚-A是在酸性催化剂存在下使过量苯酚和丙酮进行缩合反应而制成的，其中应用过量苯酚，而催化剂中可任选加入助催化剂。



反应产物混合物中，除了双酚-A而外，还含有未反应的苯酚和丙酮，反应过程中形成的水以及副产物。

在苯酚和丙酮的缩合反应过程中形成的副产物主要包括2-(2-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷（以下有时简称为“2,4-BPA”或者“o,p-BPA”）以及Dianin化合物。除此之外，在反应混合物中还存在少量2,4-双[2-(4-羟基苯基)异丙基]苯酚（下文中有时也简称为“三酚”），多酚以及一些不需要的染色物质。在双酚-A产品中存在这些副产物和杂质会降低应用

双酚-A制成的例如树脂的质量或操作性能。

一般来说，双酚-A的生产方法包括两个主要的阶段，也就是说通过苯酚和丙酮的缩合反应合成双酚-A以及后续将所得到的含双酚-A的反应混合物提纯。

通常用于合成双酚-A的方法主要包括“盐酸催化法”和“离子交换树脂催化法”。

在盐酸催化法中，作为催化剂的盐酸活性高并且用量小。盐酸催化反应速度快以及初始物料，尤其是丙酮的转化率高。但是，盐酸催化法还存在一些缺陷，例如酸性反应溶液对用于进行苯酚和丙酮缩合反应的装置的腐蚀性大。因此，该方法要求使用特殊类型的材料制造进行缩合反应和后续处理的设备。除此以外，反应过程中对要求产物的选择性低和所得到的双酚-A的分解也是归因于在蒸馏过程中存在酸性物质。而且，要求复杂的提纯设施在反应后回收盐酸并且对所得到的反应产物提纯。此外，要求的BPA产品易受污染。更为重要的是，所有与酸性物质接触的设备都必须用特殊的耐腐蚀材料制成。

在某些情况下，可以应用硫酸，硫化合物或其它物质作为共同催化剂或助催化剂，以在某些方面改进盐酸催化法，但是这并没有从总体上克服用酸作为催化剂的双酚-A生产方法的不足。

另一方面，离子交换树脂法应用了非腐蚀性反应体系。因此，这种方法可以应用各种材料制造反应设备和后续处理设备并且又可大大降低设备投资。而且，由于用作催化剂的离子交换树脂一般是不溶于反应混合物体系的，所以缩合反应后易于将其分离并同时得到高质量双酚-A产品。近些年来，随着与离子交换树脂催化法密切相关的催化剂技术不断向前发展，初始物料的转化率以及对要求双酚-A产物的选择性已得到很大的提高。因此，这种方法已越来越广泛地用于合成双酚-A。已有大量的专利，专利申请和其它出版物具体地说明了

离子交换树脂催化法，尤其是从不同侧面说明了其中的一些操作步骤，特定树脂以及所用设备。例如，U. S. Pat. Nos. 3,073,868, 3,153,001; 3,172,916, 3,234,221, 3,873,275, 3,936,507, 4,054,611, 4,156,089, 4,209,646, 4,212,997, 4,215,011, 4,294,994, 4,308,404, 4,346,247, 4,354,046, 4,391,997, 4,400,555, 4,445,409, 4,471,154, 4,487,430, 4,492,807, 4,590,303, 4,740,634, 4,798,654, 4,847,433, 4,918,245, 4,950,806, 4,954,661, 5,087,767 [对应于 JP No. 64-332,802 (公开)] , 5,105,026 和 5,124,265; GB 159,668, 1,183,564, 1,340,869 和 2,053,019; DE 2,733,537; EP 0,144,735A, 0,268,318A, 0,319,326A3 [CN 1,034,361A, 同样见于 JP No. 62-304,941 (公开)], 0,324,080, 0,329,075, 0,330,146, 0,332,877, 0,343,349 和 0,442,122A; JP No. Sho 36-23,335 (公告) , 38-1,368(公告),40-7,186 (公告) ,47-43,937(公告),49-48,319(公告), 50-13,334 (公开) , 54-159,378 (公开) ,55-27,108 (公开) , 56-46,831 (公开) ,57-88,137 (公开) , 60-122,004 (公开) ,61-78,741 (公开) ,62-148,441 (公开) ,62-178,532 (公开) ,63-56,335 (公开) 和63-60,227 (对应于CN 1,002,560C) ; SU 715,100 和CN 1,034,360A, 1,035,282A, 1,036,559A, 1,048, 987A, 1,059,480A和1,069,961都或多或少涉及到离子交换树脂法或其中的一些步骤以及其中所用的设备和树脂催化剂。

本技术领域已提出许多通过除去杂质或缩合反应中形成的副产物而得到高纯度双酚-A的方法。

为了按照离子交换树脂催化方法合成双酚-A，通常采用以下的提纯方法：通过减压精馏从液体缩合反应混合物中分离除去水，未反应的丙酮和苯酚，然后将剩下的液体混合物冷却而使双酚-A以其与

苯酚的加合物结晶形式析出，之后再将这样析出的加合物晶体从含有副产物和杂质的混合物中分离出来并最后从加合物晶体中除去苯酚而得到高纯度双酚-A产品。此外，还已提出许多分离出加合物晶体后所得母液的处理方法。

从双酚-A和苯酚的加合物结晶中除去苯酚的方法之一是蒸馏法，其中苯酚通过减压蒸馏除去。但是，应用这种蒸馏方法还不可能除去加合物晶体中存在的全部苯酚。因此，必须在后续步骤中进行汽提操作，这已在JP Nos. 47-43,937（公告）或40-7,186（公告）中作了说明或用热水进行重结晶操作，这已在JP No. 57-88,137（公开）中作了说明。

更具体地讲，U. S. Pat. No. 3,049,569（Francis N. Apel et al.）说明了一种生产超纯双酚-A的方法，其步骤包括连续将丙酮和过量苯酚的混合物与基本上不可溶的阳离子交换树脂催化剂接触，将从反应区排出的物料分成两股物流，从第一股物流中分离出反应副产物和双酚-A，将第二股物流脱水并将已分离出来的反应副产物，丙酮和苯酚循环送到反应区。根据Apel所述，达到大约50%（重量）的转化率是最为希望的，因为这样可使双酚-A产率达到其理论产率的大约99%。所得反应混合物仅仅含有大约15%（重量）的双酚-A。因此，该混合物必须先浓缩并且循环量极大。而且，纯度可达到大约99%（在实施例中达到大约99.7%）。

U. S. Pat. No. 3,873,275（Richard C. Bennett）广义地说明了一种结晶装置和方法，其中母液循环速度和经过消细晶操作回路除去的晶体颗粒尺寸相互独立地进行调节，进而对从正经历结晶的晶浆体中除去的不符合要求的细晶及其停留时间进行调节，以最终获得其尺寸均匀性得以大为改善的产品。但是，Bennett提出的装置相当复杂并且该装置的操作也难于进行调节和控制。

U. S. Pat. No.4,209,646 (Caluire R. Gac et al.) 说明了一种提纯二羟苯基丙烷 (双酚-A) 的方法, 其中在大约 70°C 至大约 100°C 的温度下制成一种包含大约 10% 至大约 50% (重量) 二羟苯基丙烷, 苯酚和不足大约 15% (重量) 水的液体, 然后对该液体施以减压, 例如大约 20 至大约 120 mmHg , 该压力相当于上述混合物的蒸汽压, 同时将该混合物冷却, 从而以晶体形式析出几乎为纯净的二羟苯基丙烷。但是, 这样得到的二羟苯基丙烷中仍然含有最多大约 2% (重量) 的杂质并且所得到的加合物晶体熔化后的色相相当于 30APHA。

U. S. Pat. No. 4,215,011 (Lawrence A. Smith, Jr.) 公开了一种用于反应-蒸馏塔的催化剂系统, 其中包括多个封闭的布袋, 该布袋含有粒状催化剂材料, 这些布袋排列在所说的反应-蒸馏塔中, 由与所说封闭的布袋紧密相连的丝网支撑。这种复杂的催化剂颗粒的排列方式尤其是用来从含有至少一种异构烯烃和相应的正构烯烃的混合物的物流中分离出异构烯烃。可特别应用该专利来从含有正丁烯的物流中分离出异丁烯。但还不知道该专利是否可用于或是否已用于制备双酚-A。

U. S. Pat. No.4,294,994 (Ming K. Li) 说明了一种从双酚-A和苯酚的加合物中分离苯酚的方法, 其中将温度为大约 50 至大约 150°C 的加合物进料置于喷雾干燥条件下, 例如使其处于大约 150 至大约 250°C 的温度下, 操作过程中用少量液态载体, 其沸点低于苯酚的沸点, 最后从被释放出来的苯酚中分离出双酚-A产品。正如其中实施例 2 所述, 这样由Li得到的双酚-A产品的纯度最高可达到大约 99% (重量), 当然该专利中明显不足的是双酚-A和苯酚的加合物要经历可高达大约 250°C 的高温作用, 这样通常会使其其中发生降解反应或不希望出现的化学反应。

U. S. Pat. No. 4,308,404 (Arien Kwantes et al.) 提出了用苯酚和丙酮制备双酚的改进连续方法，例如用苯酚和丙酮制备双酚-A，反应在酸性离子交换树脂催化剂存在下进行，其反应区中包括一系列的反应器，其中除最后一台反应器之外，从至少一台反应器中排出的部分流出物料循环到前面的反应器中，优选循环到第一台反应器中，并且被循环物流与送入下一台反应器的物流之比（循环比）范围为大约 0.1 : 1 至大约 10 : 1。不过，Kwantes 的操作方法无疑会随着缩合反应的进行而大幅度降低反应速度。

U. S. Pat. No. 4,351,966 (John W. Flock) 涉及到从双酚-A 制备过程中产生的焦油状残渣中回收苯酚的方法。根据Flock所述，双酚焦油在大约 200° 至大约 500 °C 的温度和大气压下进行处理，从而回收得到所有被捕集的苯酚和从众多的酚类化合物中释放出来的苯酚。Flock 使用了所谓的分子筛催化剂，也就是结晶态水合二氧化硅-氧化铝催化剂。

U. S. Pat. No. 4,354,046 (Glem R. Ladewig et al.) 提出了一种提高双酚-A 纯度和产率的方法，其中将从缩合反应器排出的含有任何未反应的苯酚和丙酮以及在缩合反应中形成的水的双酚-A 粗产品送入结晶器，加入有机溶剂，例如甲苯和水，将所得混合物加热而形成单一的液相，将液相冷却而得到双酚-A 晶体，将溶剂和水与所形成的母液分离，再将苯酚与母液混合，进一步使所形成的混合物与阳离子交换树脂催化剂或盐酸接触而将其中的杂质转化成双酚-A，从所得混合物中分离出苯酚并将剩余物和被分离出来的苯酚分别送入结晶器和缩合反应器。从该专利中可以清楚地看出，p, p - 双酚-A 的产率和总的杂质转化率分别为大约 95 %。

U. S. Pat. No. 4,391,997 (Ashok K. Mendiratta) 说明了双酚-A 的生产方法，其中包括在连续反应系统中于阳离子交换树脂作为催化剂

存在下将苯酚和丙酮反应，在所用连续反应系统中反应温度沿反应器长度升高，或另一方面，反应在一系列反应器中进行，这些反应器在逐渐升高的温度下操作，从而得到双酚-A，苯酚，丙酮，水和苯酚/丙酮缩合反应副产物的缩合反应混合物，该混合物然后可按照任何常用办法处理而形成含有有限量着色物质和其它缩合反应副产物或杂质的双酚-A产品。根据Mendiratta所作说明，该方法试图减少副产物或杂质量并降低物料损失，从而提高所用系统的物料利用率以及BPA质量。但是，其中丙酮反应的转化率和选择性均明显受到限制。事实上，在苯酚/丙酮摩尔比为大约10.7:1和大约90℃温度下，丙酮转化率恒定在大约69%。在稳定操作条件下，p,p'-双酚-A的产率为大约94+%，而p,p'-BPA加o,p'-BPA的总产率为大约98+至大约99+%（以p,p'-BPA，o,p'-BPA以及其它少量副产物为基础计算）。对p,p'-BPA的选择性据认为只能达到大约96%（也以p,p'-BPA，o,p'-BPA以及其它少量副产物为基础计算）。

U. S. Pat. No.4,400,555 (Ashok K. Mendiratta) 还提出了改进的双酚-A合成反应系统，其中在阳离子交换树脂催化的双酚-A生产方法中应用了多点丙酮注入技术。Ashok K. Mendiratta 试图达到高物料应用率并提高双酚-A产品的色相或色调以及降低回收和循环过量苯酚所涉及的设备投资/操作费用，当然这都是在送入反应系统的总的苯酚/丙酮比相同的情况下比较而言的。在操作过程中，将25-75%的丙酮原料物流注入第一台反应器或反应系统的最初阶段，而将余下的丙酮物流注入后续反应器或沿反应系统长度注入，并将全部苯酚加入第一台反应器或反应系统的最初阶段。据认为该方法可在缩合反应工艺的大部分时间内保持高的苯酚相对浓度，而同时总的苯酚/丙酮摩尔比又降到尽可能低的程度。根据Mendiratta所述，丙酮反应的

转化率和对 $p, p - BPA$ 的选择性在采用多段丙酮注入系统时也受到明显的限制 [$p, p - BPA$ 的产率为大约 94 + % 并且 $p, p - BPA$ 和 $o, p - BPA$ 的总产率也仅为大约 98 + 至大约 99 + % (均以 $p, p - BPA, o, p - BPA$ 以及其它少量副产物为基础计算)]。

U. S. Pat. No. 4,471,154 (Frederick C. Franklin) 提出了多段流化床反应 - 蒸馏装置, 其中包括反应容器, 该容器中包括在垂直方向上相互隔开的多块塔板, 这些塔板分别用降液管相互连接起来以使反应液体向下从一块塔板流到另一块塔板, 所说塔板中至少某些塔板还含有一定量的粒状催化剂, 该催化剂用筛网与每一块塔板组合限定在一容纳空间内并在蒸汽作用下流化。在开始操作时, 蒸汽物流和液体物流分别向上和向下通过已放入了催化剂的各块塔板。低沸点物料和高沸点物料则分别从反应 - 蒸馏塔的上部和下部排出。很显然, 根据 Frederick C. Franklin 所述, 该专利的目标在于通过提出多段流化床反应 - 蒸馏塔而进行反应物 A 和 B 的反应, 而不是着眼于提高双酚 - A 产品的纯度和色泽或色号并同时简化双酚 - A 生产工艺。

U. S. Pat. No. 4,492,807 (Viney P. Aneja) 又建议将最多达到大约 15 % (重量) 的水和最多达到大约 15 % (重量) 的有机液体同时加入包括不纯双酚 - A 和苯酚的混合物中。所用有机液不应当与双酚 - A 或苯酚发生反应, 但能够使大部分在合成双酚 - A 时生成的杂质或副产物溶解。优选使用的有机液体为甲苯和丙酮。Aneja 做出的发明优点在于, 可使双酚 - A 的收率大大提高, 例如可最高达到大约 90 % 的收率, 而同时又不会明显降低产品的纯度。很显然, 该专利达到的收率和纯度还不如人意, 有待进一步提高。

U. S. Pat. No. 4,590,303 (Ashok K. Mendiratta) 涉及的是用苯酚和丙酮制备双酚 - A 的方法, 其中将以送入缩合反应器的总的丙酮进

料重量/小时为基础计算的大约5%至大约70% (重量) 丙酮进料/小时, 优选大约10%至大约40% (重量) 丙酮进料/小时分流后送入重排反应器, 这样可以基本上保持缩合反应器排出物料的产品分布。据报道, 由于总的丙酮进料的一部分分流后进入重排反应器, 丙酮转化率得以提高, 并且BPA产率也得到提高。不过, 尽管丙酮转化率可能提高大约35%, 但所达到的最高总丙酮转化率为大约65% (重量)。

U. S. Pat. No. 4,740,634(Isabel M. Gones de Matos et al.)

公开了双酚-A生产方法的特定方面, 其中将水加入包括双酚-A, 大约0.5至大约15% (重量) 二酚异构体及其它杂质, 但基本上不含苯酚的混合物中。所得到的混合物加热到足以使其中存在的固体物质熔化的温度, 然后将混合物冷却到大约90℃以下的温度而形成双酚-A晶体, 最后将所得晶体分离, 洗涤和干燥而得到双酚-A产品。但是, 这样得到的双酚-A产品初始吸光度为0.111, 并且即使将其与有机溶剂接触而进一步提纯, 其中p,p'-BPA含量也低于大约99.5% (重量)。

U. S. Pat. No. 4,789,654 (Shigeru Imuro et al.) 提出了一种制备双酚-A的方法, 其中包括在脱酚塔内于大约160℃至大约200℃范围内的温度下将双酚-A和苯酚的加合物中间体蒸馏, 从蒸馏塔顶部回收苯酚和从蒸馏塔底部回收双酚-A并将一部分底部液体循环送入双酚-A和苯酚的加合物进料中。根据Imuro所述, 据说可避免蒸馏塔出现堵塞并且可连续操作很长的一段时间, 例如一年。但是, 从脱酚塔底部抽出的双酚-A产品中苯酚含量仍然可高达大约2%。

U. S. Pat. No. 4,847,433 (Gaylord M. Kissinger) 又提出了一种制备二元酚, 例如双酚-A的方法, 该方法基于这样一种发现, 即在从催化剂中分离出来的物流中存在大量的来自酸性离子交换树脂催化剂

的酸性杂质。据认为，这些杂质可使双酚-A产品消失（分解）。因此，Kissinger建议向物流中加入其量可有效中和酸的II-a族金属或者氧化值为+2的过渡金属碳酸盐，其中特别优选加入碳酸钡。但具体说来，在Kissinger的说明中并没有发现有关双酚-A纯度和丙酮转化率的数据。

U. S. Pat. No. 4,918,245 (Shigeru Iimuro et al.) 说明了一种制备双酚-A的方法。根据'245专利，(1)在已用含有巯基的化合物，例如巯基乙基胺改性的磺酸型阳离子交换树脂催化剂存在下将1摩尔的丙酮与4-12摩尔的苯酚反应，其中使大约20至大约60%的丙酮得以转化，(2)接着在盐酸催化剂存在下将含有未反应丙酮的反应混合物进行反应。但是，'245专利的缺点仍然是使用了盐酸催化剂，并且即使如此，所得到的p,p'-BPA的纯度也仅仅达到大约98.3%，这在该发明仅有的一个实施例中作了说明。

U. S. Pat. No. 4,950,806 (Shigeru Iimuro et al.) 说明了一种在水存在下使双酚-A与苯酚的加合物从双酚-A的苯酚溶液中结晶出来的方法，该方法的步骤包括控制该溶液中的双酚-A浓度，其中根据以测定溶液密度为基础的回料控制方案从该溶液中分出一部分苯酚或向所说溶液中加入苯酚，从而得到经过调节而含有20-50%（重量）双酚-A的溶液，然后将这样调节过的溶液送入结晶器以形成温度为大约35℃至大约70℃的溶液并且将结晶器内壁温度保持在溶液温度以上，其中溶液和内壁的温差小于5℃。该专利的不足之处也在于使用了氯化氢作为催化剂并且从反应体系排出的反应混合物必须进行浓缩。

U. S. Pat. No. 4,954,661 (Shigeru Iimuro et al.) 公开了一种制备高纯度或高质量双酚-A的方法，其中以高收率从已从中分离出双酚-A与苯酚的加合物的母液回收双酚-A并且除去染色物质和其它杂

质。根据Iimuro的该发明的第一方面，将一部分未作为双酚-A回收的副产物从反应体系中抽出，同时防止将其循环送到任何工艺或者其在每一工艺中的循环受到最大限度的限制，因此不会因这类副产物的积累而使双酚-A受到污染。而且，由于抽出的所有可回收而得到双酚-A的副产物各部分可回送到主反应工艺，所以可以最大限度地提高每一工艺的产率。当然，该专利仅仅提到了涉及苯酚和丙酮进行缩合反应之后的浓缩，结晶和分解或裂解等等操作的总的工艺流程。

U. S. Pat. No. 5,087,767 (Kenichi Okamoto et al.) 说明了 2, 2 - 双 (4 - 羟基苯基) 丙烷制备方法，其中包括在酸性离子交换树脂作为催化剂存在下将苯酚与丙酮反应，其中在将丙酮和苯酚进行反应的同时通过全蒸发方法从含有丙酮和苯酚的混合液中分离除去一部分在反应期间产生的水，全蒸发方法用选择性透水膜，如多孔玻璃，石英，氧化铝和陶瓷膜进行。根据该专利中所述方法，在反应过程中产生的水可通过全蒸发操作而在与反应同时或与反应交替地迅速分离除去，因此离子交换树脂的催化活性完全不受影响。而且，不要求进行与脱水有关的任何复杂的操作。这样一来，酸性离子交换树脂催化剂可连续使用很长时间而无需对其进行任何再生处理。此外，根据该专利所述方法，这样用丙酮和苯酚制备双酚-A的转化率和产率高，因此很经济。但是，正如其实施例所述，分离水的能力并不强，其中在间歇搅拌反应器中进行大约 8 小时的缩合反应之后，丙酮转化率或 p, p - B P A 产率在用无机-有机复合膜时仅达到大约 75%，在用有机膜时仅达到大约 80% 并且在用无机膜时仅达到大约 90%。

U. S. Pat. No. 5,105,026 (Joseph B. Powell) 涉及的是双酚副产物异构化过程中提高双酚产品纯度的方法，其中双酚异构体异构化而成为要求的双酚产品。在异构化过程中，有酸性树脂微粒从酸性离子交换树脂异构化催化剂中洗脱出来并进入反应流出物之中。可用固体颗

粒，如氧化铝或炭颗粒床层过滤这些树脂微粒，其效率高并且不会带来污染问题。这样除去树脂微粒可提高产品质量和产率，其中主要是因为后续提纯和精制步骤中去除了树脂颗粒并降低了双酚的酸催化裂解程度。

U. S. Pat. No. 5,133,942 (Edward M. Jones) 提出了一种进行化学反应的设备，其中在蒸馏反应塔中逆流进行化学反应，精馏分离反应物和反应产物，从蒸馏反应塔中排出反应催化剂以及用新鲜的和/或再生的催化剂替代已用过的催化剂。所用蒸馏塔中包含多块合适的液-汽接触塔板。每块这种塔板都有一根降液管和与之相连的溢流管，所说降液管将每一块所说塔板与该塔板下面的塔板连接起来。固体粒状催化剂放在至少一部分所说塔板上并用丝网或筛网或过滤介质支撑，该催化剂在所说塔板上被液体埋没的深度与液体高度大致相当。向上经过塔板上的液体的蒸汽可使粒状催化剂在液体中保持为悬浮体。很显然，还有很多很多的化学反应不能这样进行，因为反应物的反应温度和有待精馏分离的成分或产物的蒸馏温度相互并不一致或者说这种温度之差甚至很大。

EP 0,319,326A3 (Shigeru Iimuro et al.) 提出了一种制备高纯度 2, 2 - 双 (4 - 羟基苯酚) 丙烷 (也就是双酚 - A) 的方法。事实上，Shigeru Iimuro et al. 仅仅建议进行预处理之后将双酚 - A 与苯酚的加合物，尤其是将丙酮和苯酚进行缩合反应并将所得到的反应混合物进行后处理，例如进行蒸馏或浓缩和结晶而得到的加合物送去进行脱酚操作。根据 Iimuro 所做出的发明，加合物用苯酚进行洗涤，而所用苯酚本身又是在双酚 - A 和苯酚的加合物分解而得到双酚 - A 产品时得到的。根据 Iimuro 所述，据报道由洗涤后的加合物分解得到的双酚 - A 色相为大约 10 APHA 并且据认为双酚 - A 产品的纯度可使其令人满意地作为制造光储存聚碳酸酯时所用的原料。但是，在

limuro公开的文本中并没有给出具体的双酚-A产品纯度。

JP No. 61-78,741 (Mitsui Toatsu Chemmicals, Inc.) 说明了一种生产 2, 2 - 双 (4 - 羟基苯基) 丙烷 (B P A) 的方法, 其中同时或交替地将含有苯酚和丙酮的混合反应液与离子交换树脂和脱水剂接触。作为结果, 其中提供的实施例表明, 以这种方式进行大约 8 小时的缩合反应之后, 转化率最高达到大约 95%, 并且所得到的双酚-A产品的纯度没有超过大约 97.5%。

CN 1,069,961A 涉及双酚-A 和苯酚的加合物晶体的制备和提纯方法, 结晶装置以及高质量双酚-A 产品的制备方法。根据该专利申请所述, 丙酮和过量苯酚缩合反应后排出的加合物混合物通过多个结晶处理阶段并且将在各结晶阶段进行结晶和分离的双酚-A 和苯酚的加合物与已按照特定方式提纯的苯酚产品紧密接触以将加合物晶体充分洗涤并提纯。然后, 将苯酚与加合物晶体分离, 其中可采用例如蒸发, 萃取和蒸汽汽提。该专利申请断言, 可以获得纯度高, 色相好 (低于 15APHA), 贮存稳定性优异并且熔融时不会着色的双酚-A。很显然, 在该专利申请中仅仅强调了已经形成的双酚-A 和苯酚的加合物晶体的结晶操作性能, 而不是涉及通过用简化的反应系统和后续的处理装置对各个操作步骤的改进而提高所获得的双酚-A 的纯度。

虽然根据离子交换树脂催化方法在提纯操作后得到的双酚-A 产品可以满足有关可用于制造常规聚碳酸酯的双酚-A 的质量要求, 但是到目前为止还不知道超纯的双酚-A 产品, 也就是说其纯度可以达到例如大约 99.95% 以上, 甚至达到大约 99.99% 以上, 使其足以应用于制造例如光学数据存储材料。

由于按照在现有文献中, 例如在上述专利和专利申请文献中到目前为止提出的离子交换树脂催化方法合成高纯双酚-A 的工艺应用了较高的苯酚/丙酮mol比, 该比例一般来说高于大约 8 : 1, 并且同

时对反应温度和停留时间等操作参数还有一些限制，所以在形成的液体缩合反应混合物中双酚-A的浓度很低，一般低于大约15%。因此，该缩合反应混合物必须先经过浓缩，然后才能进行冷却而以晶体形式析出双酚-A和苯酚的加合物。也就是说，到目前为止，还没有提出省略浓缩步骤的建议，因为很稀的缩合反应溶液直接进行结晶毫无疑问会导致极低的双酚-A产率，并且使色相或色调完全不合格，也就是说达到15 APHA以上，因此这会明显地降低这样获得的双酚-A产品的纯度。要将反应混合物浓缩，就意味着工艺物流要多经受一次强热作用，因此可能导致期望的反应产物分解或者再发生二次反应而形成染色物质，因为来自反应系统的液体缩合反应混合物含有略为显酸性的杂质。

而且，在例如上述专利或专利申请中所述的离子交换树脂催化方法仍有不足之处，因为缩合反应速度低，原料在反应系统中的停留时间长。后处理很复杂，并且由于苯酚/丙酮比例高和未反应苯酚循环物料流量大，所以后处理负荷量也很大。在某些情况下，所用反应体系难于装配或拆卸。对于如U. S. Pat. No. 4,487,430中所述的袋式结构而言，有些液体可能从袋之间的空间流过。

因此，尽管已经提出了大量的双酚-A (BPA) 生产方法，这些方法已在例如上面所列的一系列专利和其它出版物中作了说明并且与其各自在先的方法相比均分别显示出某些优点，但总是需要进一步从各个方面改进常用方法或其中的一些步骤或者需要进一步开发出新的方法以生产质量（纯度和色相等）越来越高的双酚-A产品，从而满足工业应用中的巨大需求。

现已发现，双酚-A可以更为简单和更为经济地生产出来，其生产方法中包括采用特殊设计的多段悬浮床反应-汽提工艺在改性离子交换树脂作为催化剂存在下进行苯酚和丙酮之间的缩合反应，其中采

用惰性气流作为汽提介质，并且同时采用新开发的细晶消除技术和/或汽-固脱酚技术，但是从缩合反应系统中排出的缩合反应混合物在将其送去进行结晶之前不进行任何中间浓缩步骤，因此不仅可以生产出聚碳酸酯级双酚-A产品，而且也可生产出超高纯双酚-A产品，同时还可大幅度地降低对设备的投资和操作费用。

因此，本发明目的之一就是提出高纯双酚-A生产方法，其中包括在多段悬浮床反应-汽提装置中将苯酚和丙酮进行反应而形成双酚-A含量高的反应混合物。

本发明另一目的是提出高纯双酚-A生产方法，其中包括将来自反应-汽提装置的含双酚-A产物的反应混合物直接送去进行结晶。

本发明另一目的是提出高纯双酚-A生产方法，其中包括在其中设有两台与至少一台细晶消除器连接的过滤装置的结晶器中将含双酚-A产物的反应混合物冷却。

本发明另一目的是提出高纯双酚-A生产方法，其中包括在汽-固脱酚器中从双酚-A和苯酚的加合物晶体中脱除苯酚。

本发明另一目的是提出超纯双酚-A生产方法，其中包括将来自脱酚器的双酚-A晶体送去重结晶。

本发明另一目的是提出以高产率和高选择性生产高纯或超纯双酚-A的方法，其中包括将双酚-A和苯酚的加合物晶体分离之后得到的母液送去进行浓缩，二次结晶和分离晶体操作，然后将二次晶体循环送入从反应-汽提装置排出的反应混合物流出物料之中。

根据本发明的一种实施方案，高纯双酚-A生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约4至大约12倍mol过量的苯酚与丙酮反应，所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板，

(ii)放在每块塔板上的第一筛网,

(iii)将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部均连接有第二筛网, 该第二筛网, 每一根所说降液管的一部分, 反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室, 和

(iv)放入该催化剂室中的固体粒状催化剂,

所述反应在大约 60°C 至大约 130°C 温度范围内进行,

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔, 所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上, 而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去,

(2) 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物物流出物料冷却以形成含有双酚-A 和苯酚的 1 : 1 mol 比例加合物晶体和母液的浆料,

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤, 以及

(4) 从上述第 (3) 步得到的加合物晶体中脱除苯酚而得到高纯双酚-A 产品。

根据本发明的另一实施方案, 高纯双酚-A 生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约 4 至大约 12 倍 mol 过量的苯酚与丙酮反应, 所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i)设在其中的多块多孔塔板,

(ii)放在每块塔板上的第一筛网,

(iii)将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部

均连接有第二筛网，该第二筛网，每一根所说降液管的一部分，反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室，和

(iv)放入该催化剂室中的固体粒状催化剂，

所述反应在大约 60°C 至大约 130°C 温度范围内进行，

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔，所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上，而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去，

(2') 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物流出物料冷却以形成含有双酚-A和苯酚的 1 : 1 mol 比例加合物晶体和母液的浆料，该结晶器中设有两台过滤装置，并用循环泵让一部分浆料交替地通过其中一台过滤装置，所说的这部分浆料中含有双酚-A和苯酚的加合物细晶，其晶粒尺寸小于预定的晶粒截取尺寸，这部分浆料通过过滤装置后引入至少一台细晶消除器，再用所述或另一循环泵使消除细晶后得到的溶液交替地通过另一台过滤装置回送入结晶器，

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤，以及

(4) 从上述第(3)步得到的加合物晶体中脱除苯酚而得到高纯双酚-A产品。

根据本发明的另一实施方案，高纯双酚-A生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约 4 至大约 12 倍 mol 过量的苯酚与丙酮反应，所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板,

(ii) 放在每块塔板上的第一筛网,

(iii) 将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部均连接有第二筛网, 该第二筛网, 每一根所说降液管的一部分, 反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室, 和

(iv) 放入该催化剂室中的固体粒状催化剂,

所述反应在大约 60°C 至大约 130°C 温度范围内进行,

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔, 所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上, 而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去,

(2) 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物流出物料冷却以形成含有双酚-A 和苯酚的 1 : 1 mol 比例加合物晶体和母液的浆料,

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤, 以及

(4') 从上述第 (3) 步得到的加合物晶体中脱除苯酚, 其中将加合物晶体引入真空或惰性气流脱酚器, 在真空中或在惰性气流存在下将加合物晶体加热到其熔点以下的温度以使晶体分解成汽相和固相, 真空中或用惰性气流抽出汽相并排出高纯双酚-A 固相产品。

根据本发明的另一实施方案, 高纯双酚-A 生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约 4 至大约 12 倍 mol 过量的苯酚与丙酮反应, 所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板,

(ii) 放在每块塔板上的第一筛网,

(iii) 将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部均连接有第二筛网, 该第二筛网, 每一根所说降液管的一部分, 反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室, 和

(iv) 放入该催化剂室中的固体粒状催化剂,

所述反应在大约 60°C 至大约 130°C 温度范围内进行,

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔, 所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上, 而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去,

(2') 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物流出物料冷却以形成含有双酚-A 和苯酚的 1:1 mol 比例加合物晶体和母液的浆料, 该结晶器中设有两台过滤装置, 并用循环泵让一部分浆料交替地通过其中一台过滤装置, 所说的这部分浆料中含有双酚-A 和苯酚的加合物细晶, 其晶粒尺寸小于预定的晶粒截取尺寸, 这部分浆料通过过滤装置后引入至少一台细晶消除器, 再用所述或另一循环泵使消除细晶后得到的溶液交替地通过另一台过滤装置后回送入结晶器,

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤, 以及

(4') 从上述第 (3) 步得到的加合物晶体中脱除苯酚, 其中将加合物晶体引入真空或惰性气流脱酚器, 在真空中或在惰性气流存在下将加合物晶体加热到其熔点以下的温度以使晶体分解成汽相和固

相，真空下或用惰性气流抽出汽相并排出高纯双酚-A固相产品。

根据本发明的另一实施方案，超高纯双酚-A生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约4至大约12倍mol过量的苯酚与丙酮反应，所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板，

(ii) 放在每块塔板上的第一筛网，

(iii) 将各块塔板相互连接起来的多根降液管，其中每根降液管顶部均连接有第二筛网，该第二筛网，每一根所说降液管的一部分，反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室，和

(iv) 放入该催化剂室中的固体粒状催化剂，

所述反应在大约60℃至大约130℃温度范围内进行，

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔，所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上，而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去，

(2) 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物物流出物料冷却以形成含有双酚-A和苯酚的1:1mol比例加合物晶体和母液的浆料，

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤，以及

(4) 从上述第(3)步得到的加合物晶体中脱除苯酚而得到高纯双酚-A晶体，

(5) 在重结晶器中于溶剂存在下将上述第(4)步得到的高纯

双酚-A 晶体进行重结晶, 以及

(6) 从结晶母液中分出双酚-A 晶体后任选将分离出来的双酚-A 晶体进行洗涤而得到超高纯双酚-A 产品。

根据本发明的另一实施方案, 超高纯双酚-A 生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约 4 至大约 12 倍 mol 过量的苯酚与丙酮反应, 所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板,

(ii) 放在每块塔板上的第一筛网,

(iii) 将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部均连接有第二筛网, 该第二筛网, 每一根所说降液管的一部分, 反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室, 和

(iv) 放入该催化剂室中的固体粒状催化剂,

所述反应在大约 60 °C 至大约 130 °C 温度范围内进行,

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔, 所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上, 而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去,

(2') 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物流出物料冷却以形成含有双酚-A 和苯酚的 1 : 1 mol 比例加合物晶体和母液的浆料, 该结晶器中设有两台过滤装置, 并用循环泵让一部分浆料交替地通过其中一台过滤装置, 所说的这部分浆料中含有双酚-A 和苯酚的加合物细晶, 其晶粒尺寸小于预定的晶粒截取尺寸, 这部分浆料通过过滤装置后引入至少一台细晶消除器, 再用所述

或另一循环泵使消除细晶后得到的溶液交替地通过另一台过滤装置后回送入结晶器,

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤,

(4) 从上述第(3)步得到的加合物晶体中脱除苯酚而得到高纯双酚-A晶体,

(5) 在重结晶器中于溶剂存在下将上述第(4)步得到的高纯双酚-A晶体进行重结晶, 以及

(6) 从结晶母液中分出双酚-A晶体后任选将分离出来的双酚-A晶体进行洗涤而得到超高纯双酚-A产品。

根据本发明的另一实施方案, 超高纯双酚-A生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约4至大约12倍mol过量的苯酚与丙酮反应, 所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板,

(ii) 放在每块塔板上的第一筛网,

(iii) 将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部均连接有第二筛网, 该第二筛网, 每一根所说降液管的一部分, 反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室, 和

(iv) 放入该催化剂室中的固体粒状催化剂,

所述反应在大约60℃至大约130℃温度范围内进行,

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔, 所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上, 而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将

水汽提除去,

(2) 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物流出物料冷却以形成含有双酚-A和苯酚的1:1 mol比例加合物晶体和母液的浆料,

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤,

(4') 从上述第(3)步得到的加合物晶体中脱除苯酚, 其中将加合物晶体引入真空或惰性气流脱酚器, 在真空中或在惰性气流存在下将加合物晶体加热到其熔点以下的温度以使晶体分解成汽相和固相, 真空下或用惰性气流抽出汽相并排出高纯双酚-A晶体固相,

(5) 在重结晶器中于溶剂存在下将上述第(4)步得到的高纯双酚-A晶体进行重结晶, 以及

(6) 从结晶母液中分出双酚-A晶体后任选将分离出来的双酚-A晶体进行洗涤而得到超高纯双酚-A产品。

根据本发明的另一实施方案, 超高纯双酚-A生产方法包括

(1) 在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中于改性阳离子交换树脂作为催化剂存在下将大约4至大约12倍mol过量的苯酚与丙酮反应, 所述多段悬浮床反应-汽提装置包括

(i) 设在其中的多块多孔塔板,

(ii) 放在每块塔板上的第一筛网,

(iii) 将各块塔板相互连接起来的多根降液管, 其中每根降液管顶部均连接有第二筛网, 该第二筛网, 每一根所说降液管的一部分, 反应塔侧壁的一部分和多孔塔板之一与该多孔塔板上的第一筛网联合界定出一个催化剂室, 和

(iv) 放入该催化剂室中的固体粒状催化剂,

所述反应在大约60℃至大约130℃温度范围内进行,

在该反应中将按上述与丙酮进行缩合反应所必须的所有苯酚从最上面一块塔板以上送入反应塔，所有要求的丙酮分成数部分后分别送到最上面一块塔板的邻近塔板及其以下的某些或全部塔板上，而惰性气流向上流经所述催化剂室以形成固-液悬浮床并从反应混合物中将水汽提除去，

(2') 在结晶器中将从反应-汽提装置排出的液体缩合反应混合物流出物料冷却以形成含有双酚-A和苯酚的1:1 mol 比例加合物晶体和母液的浆料，该结晶器中设有两台过滤装置，并用循环泵让一部分浆料交替地通过其中一台过滤装置，所说的这部分浆料中含有双酚-A和苯酚的加合物细晶，其晶粒尺寸小于预定的晶粒截取尺寸，这部分浆料通过过滤装置后引入至少一台细晶消除器，再用所述或另一循环泵使消除细晶后得到的溶液交替地通过另一台过滤装置后回送入结晶器，

(3) 从母液中分出加合物晶体后任选对分离出来的加合物晶体进行洗涤，

(4') 从上述第(3)步得到的加合物晶体中脱除苯酚，其中将加合物晶体引入真空或惰性气流脱酚器，在真空中或在惰性气流存在下将加合物晶体加热到其熔点以下的温度以使晶体分解成汽相和固相，真空下或用惰性气流抽出汽相并排出高纯双酚-A晶体固相，

(5) 在重结晶器中于溶剂存在下将上述第(4)步得到的高纯双酚-A晶体进行重结晶，以及

(6) 从结晶母液中分出双酚-A晶体后任选将分离出来的双酚-A晶体进行洗涤而得到超高纯双酚-A产品。

根据本发明另一实施方案，双酚-A生产方法包括将丙酮和苯酚反应而形成含有双酚-A和水的反应混合物，将反应混合物的排出部分冷却而形成双酚-A和苯酚的加合物晶体，从母液中分出加合物晶

体，并从该加合物晶体中脱除苯酚而得到双酚-A产品，其特征在于丙酮和苯酚的反应在设有多块多孔塔板的反应塔中进行，所说多孔塔板上载有固体粒状催化剂，在反应期间让惰性气体向上通过反应塔以搅动催化剂并同时从反应混合物中将水汽提除去，从而形成具有低水含量的反应混合物流出物料。

按照特别优选的实施方式，本发明的后一实施方案的特征在于在冷却步骤期间，反应混合物流出物料在包含至少第一和第二过滤装置的结晶器中得以冷却，而结晶后的反应混合物中晶粒尺寸小于预定晶粒截取尺寸的一部分泵送通过第一过滤装置，然后将该部分反应混合物引入消细晶器中以得到细晶溶解后的溶液，再将该溶液通过第二过滤装置回送到结晶器中，然后在经过一预定的时间段之后将经过过滤装置的循环方向反过来，其中将一部分结晶后的反应混合物泵送通过第二过滤装置，之后同样引入消细晶器中，最后还是将其通过第一过滤装置回送入结晶器中。

按照又一更为优选的实施方式，本发明的这一实施方案的进一步特征在于在真空脱酚器内或在通入惰性气流的气流脱酚器内从加合物中脱除苯酚。

按照本发明，苯酚和丙酮在基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中反应，其双酚-A产率极高并且对双酚-A的选择性也很优异。

根据本发明，反应混合物中的双酚-A浓度可提高到25%以上，并且副产物的浓度相当低。该反应混合物可不经浓缩而直接送去结晶，这样不但可保证达到良好的产品质量，而且还可简化操作工艺。在加合物结晶阶段采用了细晶消除技术以改进晶粒尺寸和尺寸分布，从而得到高纯度的均匀尺寸加合物晶体。在晶体脱酚阶段又采用了汽-固反应技术以保持相当低的脱酚温度，从而防止双酚-A着色。

和分解。不经过进一步的提纯操作，即可从脱酚阶段获得高纯度的双酚-A产品。

用溶剂将高纯度双酚-A晶体重结晶即可得到超高纯双酚-A。二次加合物晶体熔融物在用来自一次晶体洗涤步骤的洗涤介质进行洗涤之后与来自缩合反应阶段的反应混合物混合，然后再将其循环送到一次结晶器。因此，基本的或主要的工艺物流的副产物浓度低，并且不会受到着色物质污染。

图1为按照本发明新开发的多段悬浮床反应-汽提方法和装置的工艺流程示意图，其中示出了各块塔板，并且每块塔板上均载有催化剂。

图2为按照本发明的一种实施方案生产高纯双酚-A的工艺流程示意图，其中包括了本发明新开发的反应-汽提方法。

图3为按照本发明的另一实施方案生产高纯双酚-A的工艺流程示意图，其中包括了本发明新开发的反应-汽提方法和细晶消除方法。

图4为按照本发明的又一实施方案生产高纯双酚-A的工艺流程示意图，其中包括了本发明新开发的反应-汽提方法和汽-固脱酚方法。

图5为按照本发明的再一实施方案生产高纯双酚-A的工艺流程示意图，其中包括了本发明新开发的反应-汽提方法，细晶消除方法和汽-固脱酚方法。

图6为按照本发明另一实施方案生产超高纯双酚-A的工艺流程示意图，其中包括了高纯双酚-A晶体的重结晶步骤。

图7为按照本发明生产高纯和超高纯双酚-A的方法的步骤(3)中分离出双酚-A和苯酚的加合物晶体后的母液进行处理的工艺流程示意图。

图8为来自反应-汽提装置的反应混合物的结晶工艺流程示意图,其中包括本发明提出的细晶消除工艺。

本发明人已发现,酚类应用时应具有极佳的色相,酚类的例子可举出烷基苯酚如叔丁基苯酚和2,6-二叔丁基对甲苯酚以及许多位阻酚抗氧化剂如可应用于聚烯烃的抗氧化剂1010,168。而且,普遍还认为获得良好色相的措施就是要避氧,降低反应以及后续处理过程中所使用的温度并且尽可能将受热作用的时间缩到最短。对于酚类物料,最为重要的是在双酚-A的生产过程中完全避氧并最大限度地降低受热作用。

通过苯酚和丙酮的缩合反应生产双酚-A的工艺在催化剂存在下进行,该催化剂中还可任选包括助催化剂。在现有技术中,在反应-蒸馏系统中通常将反应和蒸馏结合起来以便在反应过程中一旦反应产物之一形成就将其精馏分离除去,从而大大提高要求产物的产率或原料的转化率。到目前为止,一般用固定床反应系统生产双酚-A,其中丙酮单程转化率仅仅为大约50%(重量)。因此,在生产双酚-A时曾试图采用已知的反应-蒸馏塔来达到提高丙酮转化率并且降低能耗,原料循环量,物料尤其是双酚-A产品损失和设备体积。

尽管反应-蒸馏在理论上被认为是很有价值的技术,但反应-蒸馏系统的实际应用还受到很大的限制。作为典型例子,通常在反应-蒸馏系统中应用反应-蒸馏技术生产MTBE和低分子量酯,但是这种技术在其它工业上的应用是很罕见的。例如,这种技术还未见用于实现胺化,氢化和甲氧基化等反应,尽管这种技术在理论上被认为适应于这些反应。在这些应用中遇到的难题总是表现为催化剂显示活性的温度和反应混合物沸点之间存在着很大的差异。

例如,在生产双酚-A的缩合反应中催化剂显示活性的温度一般为大约60℃至大约100℃,而以120℃为最高温度。在所涉及

的这些温度和压力下，过量的或未反应的苯酚和水等不可能沸腾，因此就不可能从反应系统中蒸馏除去。另一方面，如果采用较高的温度，催化剂易于失去活性，甚至完全损坏，因为催化剂可能软化或老化等，而苯酚，反应产物和副产物杂质的反应混合物的沸点却高于 180°C 。很显然，反应-蒸馏系统不能用于生产双酚-A。就反应动力学而言，在缩合反应过程中形成的水抑制反应速度。在已知方法中，通常采用半透膜或脱水剂等将水从反应系统中取出，这些措施已在现有技术文献，如上述专利中作了说明。

出人意料的是，现已发现，在苯酚与丙酮进行缩合反应的过程中产生的水可在低于水的沸点的反应温度，例如大约 80°C 下采用惰性气流从反应体系中汽提除去。在这方面进行的试验表明，除去该缩合反应过程中产生的水所需的惰性气流用量并不大，因此这证明了在工业上可加以应用。

生产双酚-A的离子交换树脂催化方法对要求的产物，也就是p, p-双酚-A的选择性一般来说可达到大约80%（重量）。尽管有大量在缩合反应过程中产生的异构体循环送回反应系统，其中循环量与送入反应系统下游的主要物流量的比例可最高达到0.7:1以阻止更多的异构体生成，但是在该实施方案中出现的缺陷也是很明显的。另一方面，通过特殊设计的多段悬浮床反应-汽提装置的应用可使对要求产物（p, p-双酚-A）的单程选择性达到大约90%以上。正如从现有技术中已知的那样，尽管苯酚与丙酮反应的理论比例为2:1，但提高苯酚与丙酮的比例毫无疑问可提高对p, p-双酚-A的选择性。一般来说，如果用8-10:1的苯酚/丙酮比例，就可提高对要求产物的选择性。不过，本发明人发现，在通过所述惰性气流的提升作用而达到的强烈或充分搅动条件下向反应体系中滴加丙酮总是可以达到良好的要求产物选择性和优异的丙酮转化率。在这

些条件下，缩合反应按间歇方式进行。

虽然本发明不想受到任何理论的束缚，但事实上按照本发明可通过滴加丙酮而在整个缩合反应过程中的任何时刻都达到极高的苯酚/丙酮比例。按照此方式，本发明人想到了控制理论中已建立起来的“时间序列”（time series）概念，这方面可参见Norbert Wiener, CYBERNETICS, 1961。根据Wiener所述，随着时间的推移而发生的所有过程均可描述为“time series”，而所有间歇方式的操作均为随着时间推移而发生的过程。但是，要进行工业化操作的任何方法都必须大规模连续进行。因此，由Wiener建立起来的“时间序列”都必须转化为“空间序列”（space series）。也就是说，必须设立多段结构才能在能够按要求生产出双酚-A，而同时又使苯酚与丙酮的总比例保持尽可能低的情况下于各反应位置实现极高的苯酚/丙酮之比例，其中使苯酚/丙酮总比例保持尽可能低就可明显提高双酚-A的浓度并且明显减少循环流量。因此，就要求以高度分散的方式向反应体系中提供丙酮原料。不过，如果所用的原料进料位置太多，毫无疑问会使工艺操作，控制和设备结构复杂化。为了克服这些缺陷，本发明人已开发出一种新方法，其中包括在最上面一块或第一块多孔塔板以上送入反应所需全部苯酚，然后立即在不同位置加入丙酮并使其雾化，同时引入惰性气流，该气流向上通过所设多块多孔塔板，这些塔板上载有催化剂颗粒。雾化的丙酮被吸收进入粒状催化剂在反应体系的液相中形成的悬浮液，同时还有惰性气流向上流入悬浮液中，在这一过程中于催化剂存在下丙酮与苯酚发生反应。由于丙酮的分子以汽相形式的分散性是其液滴分散性的成千上万倍，所以在反应塔的全部空间内反应体系的任何一点在任何时间都能获得极高的苯酚/丙酮比例。这一创造性的构思很明显可适用于以按照滴加原料的方式进行的大量小规模反应为基础实现工业应用放大。

根据这一新开发的方法，在来自创造性多段悬浮床反应-汽提装置的反应混合物流出物料中存在的杂质含量为几百 ppm 数量级，因此可基本上避免作为反应产物的双酚-A 的复杂提纯操作。双酚-A 加合物一次结晶的纯度可高达大约 99.99%，而且在这种情况下当然不需要将加合物晶体进行重结晶。

尽管杂质可能出现一定程度的积累，但母液中杂质含量仍很低。所得母液可进行二次结晶。也不需要将 p, p'-双酚异构体循环送入缩合反应而达到阻止其进一步形成的目的。因此，同样也不需要将母液循环送到反应-汽提装置中，当然如下所述，要是这样做也是符合要求的。

更为明显的是，在将来自反应-汽提装置的液体反应混合物流出物料送去进行一次结晶之前完全不需要将其进行浓缩。而且，由于丙酮进料转化率高，所以还可将丙酮的回收操作省略掉。

在目前已有的双酚-A 合成方法中，也有些方法采用了半透膜等作为脱水装置，以提高来自缩合反应的反应混合物中的双酚-A 产物浓度，这方面可参见如上所列的 U. S. Pat. No. 5,087,767。但是，反应操作太复杂，不能以大规模工业化。

一般来说，在反应混合物流出物料中的 BPA 浓度就广泛采用的离子交换树脂催化合成 BPA 的方法而言可达到大约 15%（重量）。如果这种反应混合物直接送去进行结晶，则双酚-A 加合物晶体的产率很低，可达到大约 30% 至大约 40%（重量）。除此之外，丙酮转化率为大约 50%（重量），反应混合物中含有大量的未反应丙酮。很显然，这种操作的缺陷在于，不能进行分出轻质或低沸点组分例如 H_2O 和丙酮的操作并且也不能后续将丙酮与水分开。

令人惊奇的是，现已发现，从新开发的反应-汽提装置中排出的反应混合物中的双酚-A 含量高于大约 30%（重量），而加入在二

次结晶过程中分出的双酚-A之后可以达到大约35%（重量）。这种反应混合物可直接送去进行结晶。省去中间进行反应混合物浓缩的步骤而获得的优越性是很明显的。例如，能源消耗和操作设施均明显减少。更为重要的是，双酚-A产物可得到保护，使其不会因浓缩而受到不利影响，从而可明显改进双酚-A产品的色相水平。因此，本发明与现有的工业合成双酚-A的方法之间有本质区别，如与上述已知方法就明显不同。

除此之外，令本发明人惊奇的是，经过试验还发现，如果来自缩合反应器的反应混合物进行浓缩，则产品的色相质量会升高数个APHA。因此，通过省去反应混合物的中间浓缩步骤，本发明可相应地使双酚-A产品的色相值至少降低数个APHA。事实上，按照本发明得到的双酚-A产品的色相质量可低至7APHA，甚至低至4APHA。

在本发明优选实施方案中，在多块塔板上均放置筛网，再在这些筛网上放上粒状催化剂。在向上流的惰性气流的搅动作用下，催化剂在液体反应混合物中以基本上均匀的混合物形式存在。这与常规反应系统例如上述反应系统的操作形成鲜明的对比，在这些现有反应系统中，催化剂会堵塞在网状容器或袋之内，致使丙酮到达液相（苯酚和丙酮）与固相（催化剂）之间的界面（催化活性部位）的阻力大大增强。在本发明之中，这种传质的阻力得以明显降低，因为新开发的多段悬浮床反应-汽提装置的结构设计特殊并且还因为惰性气流带来搅动作用。

正是采用了惰性气流作为汽提介质操作新开发的多段悬浮床反应-汽提装置而获得了极好的丙酮转化率，例如达到大约99.9%或以上，并且还达到了对要求产物的优异选择率，例如在大约80℃下双酚-A的产率可达到大约96%至大约97%，而在大约60℃下

下可达到大约 99.7%。不过，在反应混合物中的双酚-A 含量在低温，例如 60℃ 或更低温度下就比较低。因此，在本发明反应-汽提装置中优选温度可为大约 60℃ 至大约 130℃，更优选大约 80℃ 至大约 100℃。如果反应温度高于大约 130℃，则催化剂会完全毁坏。

同样道理，在本发明优选实施方案中，苯酚与丙酮的优选 mol 比范围可适当地选为大约 4 : 1 至大约 12 : 1。如果该比例低于大约 4 : 1，则对双酚-A 的选择性会大大降低。相比之下，如果该比例大于大约 12 : 1，则苯酚的循环量就太大，因此不经济。

以下将参照本发明附图详细说明本发明。

如图 2 所示，在步骤 1 中，在新开发的基本上立式的多段悬浮床反应-汽提装置中将苯酚与丙酮反应而得到双酚-A。该反应用改性阳离子交换树脂进行催化。根据本发明优选实施方案，苯酚/丙酮 mol 比可大大降低，同时丙酮转化率和对双酚-A 的选择性可明显提高，以单程计算，这两者均可达到至少大约 96%（重量），并可高达大约 99.9%（重量）。在反应混合物中的双酚-A 浓度可大于 25%（重量）。该反应混合物可直接进行结晶而生产出双酚-A 与苯酚以 1 : 1 mol 比例形成的加合物晶体，其中不需要进行中间浓缩步骤。在反应混合物中的副产物含量很低，因此对要求产物，也就是双酚-A 的选择性很高。所有这些优点都可归因于采用了本发明人提供的新型反应-汽提装置。

用于按照本发明而进行反应-汽提操作的装置同时也被称作多段反应-汽提悬浮床。按照本发明，该装置包括反应塔，其中设有多块垂直方向上相互隔开的多孔塔板。这些塔板用降液管相互连接起来以便使液体向下从一块塔板流到另一块塔板。每块塔板上均放有筛网，并且每张筛网上均直接放上了固体粒状催化剂，该催化剂的直径大于

所用筛网的筛孔尺寸。各降液管的顶端或上端开口用相同筛网封闭或覆盖。惰性气流从位于反应塔底的气体入口管进入反应塔，向上流经各块塔板上的液体层后在反应塔顶部经气体出口管离开反应塔。在反应塔顶部设有至少一根液态进料物流入口管，并且在最下层塔板以上沿反应塔壁的不同高度还设有多个侧面进料物流入口管。在反应塔底部设有液态产品出口管。沿反应塔侧壁还为每一块塔板设置了侧面进出管，以便取出已用过的或失活的催化剂并送入新鲜的和/或再生的催化剂。设在反应-汽提塔中的各塔板可为筛板塔板，浮阀塔板或任何其它合适的气体-液体接触塔板。

根据本发明在离子交换树脂作为催化剂存在下将苯酚和丙酮进行反应而制成双酚-A的连续方法的特征在于，该反应在新开发的多段悬浮（床层）反应-汽提装置中而不是在固定床层反应器中进行。反应所需全部苯酚从液态进料物流入口管送入反应塔上部，而丙酮则从几个侧面进料物流入口管送入。应用这种新开发的反应-汽提装置可克服现有技术的上述不足。

根据本发明，惰性气体或气流，多孔塔板以及侧面丙酮入口管的作用可通过本发明用于进行苯酚和丙酮之间的反应的优选实施方案加以说明，具体如下：

向上流的惰性气体的作用是

阻止反应液体经过位于各塔板上的筛网向下漏掉，从而使每块塔板上的反应液体保持一定高度并且使苯酚和丙酮在各塔板上迅速发生反应，

使树脂催化剂颗粒在该惰性气体的搅动作用下悬浮在各塔板上的反应液体层中，从而使每块塔板都成为理想的混合罐，而整个反应塔就相当于许多混合罐串联，并且明显降低影响反应的传质阻力，以及通过惰性气体在塔板上与反应液体鼓泡接触而用该气体带出在苯

酚与丙酮进行缩合反应期间形成的水。

多孔塔板的作用是

将反应液体的返混区域限定在一块塔板上，从而可充分利用初期或上部塔板上的高反应速度，

提供所需的气体-液体传质区域以便从含有丙酮，苯酚和双酚-A产物的混合溶液中分离除去反应过程中生成的水，以及

降低各塔板上的静态液位，从而使树脂颗粒均匀地悬浮在液体中。

在各反应空间内保持相对较高的苯酚浓度，而同时总工艺的苯酚/丙酮进料摩尔比又相对较低，从而提高反应过程中对双酚-A的选择性并且减少苯酚循环量，以及

可在反应过程中采用较高的反应温度。

首先参见图1，可用来连续进行化学反应，即苯酚与丙酮的缩合反应，并同时从反应混合物中或从反应系统中分离出至少一种低沸点组分，也就是水的新开发多段悬浮床反应-汽提装置中包括反应塔41，其中设有多块垂直方向上相互隔开的塔板42。在各塔板之间用降液管43为向下流动的液体提供流道。各塔板上还放上了筛网44，而各降液管的顶端开口用筛网45封闭，其中筛网45与放在各塔板上的筛网相同。筛网44和45可用例如不锈钢或在反应条件下不受影响的其它材料制成。粒状催化剂46（在图中示为悬浮态）的直径大于筛网开孔，这些催化剂放在各塔板上。在反应塔的上部还设有夹带液体捕集结构47。代号48和代号49分别表明惰性气体入口管和出口管。而代号50和代号51又分别表示液态反应物入口管和液态反应混合物出口管。沿反应器侧壁则设置了几个侧面反应物入口管52和侧面出口管53，以便从每块塔板上取出已用过的粒状催化

剂并且将新鲜粒状催化剂和 / 或再生催化剂送入反应塔中。

再次参见图 1，在反应塔中设置了至少两块多孔塔板 4 2。当然，应用的塔板 4 2 越多，达到的效率越高，但对设备的投资也将会随之增加。塔板 4 2 的孔隙率通常为大约 1 至大约 50%，优选为大约 10 至大约 30%。筛网 4 4 的目数取决于粒状催化剂 4 6 的颗粒尺寸，但是前者孔尺寸总是稍小于后者。降液管 4 3 顶端均连接有筛网帽 4 5，该筛网帽 4 5 可以任何常规的方式，例如通过焊接办法与降液管 4 3 相连。筛网帽 4 5 可用与放在塔板 4 2 上的筛网相同的材料制成。在各相关塔板上的每一根降液管 4 3 的长度可为两块相邻塔板 4 2 之间的高度的大约 $1/2$ 至大约 $3/4$ 。

反应塔内的压力可为大气压或略为升高的压力。分别送入反应塔 4 1 内的丙酮各部分的比例主要根据要求达到的双酚 - A 产率以及对双酚 - A 的选择性决定。注入丙酮的塔板 4 2 的数量或者说丙酮侧面入口管的数量也取决于要求达到的双酚 - A 产率以及对双酚 - A 的选择性。当然，丙酮注入管越多，反应塔的构造就越复杂。在本发明的优选实施方案中，在两根相邻的丙酮侧面入口管之间有至少一块塔板 4 2，当然也可在每一块塔板 4 2 之上设置丙酮入口管。更为优选的是，在两根相邻的丙酮侧面入口管之间有 1 - 5 块塔板，这样有利于本发明的实施。丙酮物流可以汽态或液态或其混合状态送入。

可用来从反应混合物中取出至少一种低沸点组分或反应产物的惰性气流可以是工业上可得到的任何惰性气体，例如氮气或氩气或这类气体的任何混合物，其中特别优选氮气，因为氮气易于得到并且比较经济。

根据本发明提出的反应 - 汽提方法，苯酚 / 丙酮进料的总 mol 比例可为大约 4 - 12 : 1，更优选为大约 7 - 10 : 1，而最优选为大约 7 : 1。反应温度可为大约 60℃ 至大约 130℃，优选为大约

80℃至100℃，而基于干催化剂重量计算的停留时间为大约0.25至大约2小时。反应压力为大气压或稍高的压力。上升的惰性气体速度为大约0.006至大约0.075m/s，这是以塔横截面积计算的。每一块塔板或催化剂室中的催化剂装料量范围为包括催化剂和反应液体的全部混合物总体积的大约3%至大约10%（体积）。

从气体入口管48送入的惰性气流相对于经反应物入口管50和反应物侧面入口管52进入的液态物流而言是顺向流动。从液态反应物入口管50送入的过量苯酚和从侧面反应物入口管52送入的丙酮之间的反应在塔板42上面形成的液-固悬浮体中进行。本发明提出的上述多段反应-汽提工艺和装置具有以下所述的优点：

由于惰性气体的搅动作用，粒状催化剂被悬浮在反应塔内塔板上的反应液中，因此对反应物通过扩散到达催化剂表面的阻力就大为减小，而反应速度就会由此得以显著提高。

惰性气体从反应液中除去水，因此使催化剂得以保持高活性，由此使反应速度得到进一步的提高。相比之下，在常见系统中，水会使催化剂中毒。

在离子交换催化的BPA合成方法中应用多个丙酮注入点可在每一块塔板上保持高的苯酚相对浓度，从而可在总的苯酚/丙酮进料摩尔比比比较低的情况下制成高纯和超纯的BPA。

惰性气体带来的搅动作用和传热效果可使放热反应造成的反应塔中轴向和径向温差大为降低，因此可避免反应塔中局部过热并且易于控制并达到优化的反应条件。

对于反应塔内的每一块塔板，可任选设置一根侧面管线，用其将树脂催化剂放到塔板上或从塔板上取出催化剂。因此催化剂可从各块塔板逐一得以更换，所以说不需要设立备用塔。而且，即使在更换塔板上的催化剂的时候，也可使塔连续进行操作。

根据本发明，可以得到BPA浓度高的缩合反应液。该液体可以直接送入结晶器，通过结晶得到苯酚/BPA摩尔比为1:1的加合物结晶和母液的浆料。因此，本发明BPA生产工艺之中，取消了结晶之前在浓缩器中通过蒸发进行的丙酮，水和部分苯酚分离操作。这样取消浓缩步骤可使双酚-A产品的质量显著提高。

总的苯酚/丙酮进料摩尔比较低可使未反应的苯酚循环物流体积缩小，因此进行缩合反应后的工艺负荷就大为减轻。

要求液体沸点和催化剂活性温度恰当地搭配明显限制了进行反应-蒸馏的反应塔的有效使用。而根据本发明，由于更具挥发性的组分是用惰性气体从反应液中带出，所以说对进行反应和分离工艺的温度匹配没有要求。

根据本发明的工艺，在缩合反应液中的BPA浓度可达到大约30%（重量）或以上，丙酮转化率可达到大约96%或以上，而对BPA的选择性可达到大约95%或以上，均以物料单程通过反应塔的平均数计。

根据本发明，用于进行反应-汽提生产双酚-A的方法的催化剂可为这方面常用的任何强酸离子交换树脂催化剂。优选为磺酸离子交换树脂，该树脂可任意用巯基胺进行改性。

如图2-7所示，从缩合反应步骤1来的反应混合物可直接送入一次结晶步骤2或2'或一次结晶器，其中双酚-A以其与苯酚的1:1 mol比例的加合物晶体形式析出来。送入结晶器的反应混合物中双酚-A的浓度为大约25%至大约45%（重量），优选为大约30%至大约40%（重量），更优选为大约30%至大约35%（重量），最优选为大约30%至大约33%（重量）。

双酚-A的一次结晶可按任何常规方式进行。但是，在按照本发明进行一次结晶期间，可采用细晶消除技术以对晶粒尺寸和尺寸分布

进行改进，降低双酚-A和苯酚的加合物晶体中的母液夹带量，从而得到高纯度的加合物晶体，该细晶消除技术同样也为本发明的一部分。除此而外，采用细晶消除技术之后，还可大大改进加合物晶体的后续过滤和洗涤效率，这将在以下的说明中详细谈到。

本发明另一方面是提出采用细晶消除技术生产高纯度双酚-A产品的新方法。因此，本发明还进一步提出生产大晶粒尺寸和均匀晶粒尺寸分布的双酚-A / 苯酚加合物晶体的新方法。为了实施这种优选方法，

A. 在结晶器内设置两台过滤器，

B. 用循环泵使结晶器内含双酚-A / 苯酚加合物晶体的部分晶浆通过第一台过滤器，并将仅仅含有其晶粒尺寸小于晶体切割粒度的细晶的晶浆送入至少一台细晶消除器或消晶器中，已消除细晶的溶液经过第二台过滤器并对其进行洗涤后返回结晶器中，在其中继续进行结晶，

C. 一个切换周期后，用循环泵使结晶器内含双酚-A / 苯酚加合物晶体的部分晶浆通过第二台过滤器，并将仅仅含有其晶粒尺寸小于晶体切割粒度的细晶的晶浆送入至少一台细晶消除器或消晶器中，已消除细晶的溶液经过第一台过滤器并对其进行洗涤后返回结晶器中，在其中继续进行结晶，

D. 一个切换周期后，再重复步骤B的操作，并同时冲洗第二台过滤器，步骤B和C多次交替循环操作，使消除细晶的过程连续进行。

本发明方法中所用的结晶器包括各种类型和各种形状的结晶器。优选的结晶器包括冷却结晶器，例如搅拌式结晶器，Swenson-Walker结晶器，Cerny直接冷却结晶器；蒸发结晶器；盐析结晶器；反应结晶器和真空结晶器等等。

本发明方法中所用的过滤器包括能允许小于晶体切割粒度的细晶通过的各种类型和各种形状的过滤器，例如多孔的空心柱体，球体，台体等立体过滤器和包覆滤布的多孔空心柱体，球体，台体等立体过滤器。其中最优选的过滤器是这样一种过滤器，它由一个多孔的空心柱体和包覆在该空心柱体上的网状织物构成。所述空心柱体可以是金属的，陶瓷的或高分子聚合物，其材质取决于所处理物系。所述的网状织物是由金属丝或玻璃丝或由棉，毛，丝，麻等天然纤维或合成纤维制成的织物，该织物具有一定的孔径，允许小于晶体切割粒度的晶体通过，孔径的大小取决于晶体切割粒度，即希望消除的最大细晶的粒度。通过使用包覆在多孔的空心柱体上的具有不同孔径的网状织物，可以任意地控制晶体切割粒度。本发明中，最优选的网状织物为金属丝网。

过滤器可以安装在结晶器内晶浆液面以下的任何位置，最好是将两个过滤器相对地、竖直地浸没在晶浆液体的上部。

本发明方法所用的消晶器是指通过加热能使细晶溶解的各种换热器，其中优选的是列管式换热器，蛇管式换热器或夹套式换热器等。

本发明方法中可采用一台消晶器，也可采用两台消晶器，这主要取决于晶体对循环泵的影响大小和循环泵本身的性能。当采用两台消晶器时，两台消晶器可相同或不同，且循环泵位于两台消晶器之间；当采用一台消晶器时，循环泵可位于其前面或后面。

本发明方法既适合于间歇操作的结晶过程，也适合于连续操作的结晶过程。晶浆循环量根据结晶物系和晶体产品粒度分布要求决定。一般地讲，对于连续操作的结晶过程，晶浆循环量通常是结晶器处理量的大约3至大约10倍；对于间歇操作的结晶过程，晶浆循环量通常是结晶器装料量的大约 $1/6$ 至大约 $1/4$ ，循环时间与结晶操作时间相同。

以下参照图 8 详细说明本发明。

根据图 8，结晶器 3 5 内只含有小于晶体切割粒度的细晶的部分晶浆通过设置在结晶器 3 5 内的过滤器 3 4 进入消晶器 3 1，以加热的方式使细晶溶解后经过循环泵 3 2 进入设置在结晶器 3 5 内的过滤器 3 6，并对过滤器 3 6 进行冲洗，最后返回结晶器 3 5。经过一段时间后，上述过程反方向进行，即结晶器 3 5 中只含有小于晶体切割粒度的细晶的部分晶浆，通过设置在结晶器 3 5 内的过滤器 3 6 进入循环泵 3 2，经消晶器 1，然后进入结晶器 3 5 内的过滤器 4，并对过滤器 3 5 进行冲洗，最后返回结晶器 3 5。上述过程定期切换，连续运行。

与现有技术相比，本发明具有如下优点：

1. 通过设置在结晶器内的过滤器，将只含有小于细晶切割粒度的细小晶体的一部分晶浆引出，并通过消晶器消除细晶后返回结晶器内，该过程不需要对原结晶器结构进行任何改动，简便有效，晶体切割粒度可以通过选择不同孔尺寸的包覆在过滤器上的网状织物来任意控制。

2. 本发明在结晶器内设置两台过滤器，一台过滤器引出的晶浆在消细晶器中消细晶后经另一台过滤器后返回结晶器内，同时完成对该台过滤器的冲洗，两台过滤器定期切换，定期得到冲洗，这样防止过滤器堵塞，保证过程连续运行。

3. 本发明在循环泵前后每一侧可各设置一台消细晶器，保证晶体颗粒不进入循环泵体，因此对泵的操作要求降低。

4. 通过控制含细晶循环晶浆引出量可有效地控制结晶器内晶体粒度及其分布，因此可得到纯度高，粒度大，而且分布均匀的晶体产品。

从一次结晶步骤 2 或 2' 或一次结晶器排出的流出物料为含有加

合物晶体和母液的浆料。该浆料然后可引入固-液分离步骤3，其中将加合物晶体与母液分开后可任选对分离出来的晶体进行洗涤。

加合物晶体与母液的分离可按任何常规方法进行。可用于本发明的分离方法的例子有过滤分离法和离心分离法等。

分离出来的加合物晶体可任选用溶剂进行洗涤，所用溶剂优选为苯酚，更优选为在后续从加合物晶体中脱除苯酚的步骤中得到的苯酚，这将在后续说明中详细谈到。洗涤溶剂与加合物晶体的重量比例范围优选为大约1/4至大约1/2。在洗涤步骤中温度为大约40℃至大约50℃。

来自固液分离步骤3的分离之后任选进行洗涤的加合物晶体的湿含量低于大约30%（重量），优选低于大约15%（重量）。这些加合物晶体进入下一步骤或脱酚器4或4'，其中从双酚-A中分出苯酚。有待于从加合物晶体中分离除去的苯酚可为该加合物晶体中的游离苯酚和与双酚-A缔合的苯酚。

加合物晶体的脱苯酚步骤可按任何已知的方式进行。不过，可采用新开发的汽-固脱酚技术来几乎完全地，即几乎百分之百地从加合物晶体中脱除苯酚，包括游离苯酚和缔合苯酚，该汽-固脱酚技术亦为本发明的一部分。所述汽-固脱酚技术可在脱酚器内的真空中进行或可在惰性气流中进行。脱酚所用的温度范围为大约60℃至大约130℃，优选为大约80℃至大约110℃。

到目前为止，在去除加合物晶体中的苯酚来获得高纯度双酚-A的工艺中，无论是重结晶法、蒸馏方法，还是水蒸汽提馏方法，都不可避免地遇到双酚-A高温受热会降低其收率和质量（如色相等）或溶剂回收会增大投资和操作费用等不可避免的缺陷。对于水蒸汽提馏方法，还有严重的废水处理问题。

为了避免在高温下处理加合物晶体以及为了减少投资费用和操作

费用，又要求获得高纯或超高纯双酚-A产品，本发明人开发了一种全新的低温汽-固脱酚方法。

双酚A和苯酚加合物是一种不稳定的加合物晶体，受热会发生分解，在真空或惰性气流的条件下，当加热温度低于其熔点时，加合物晶体分解成双酚-A固体和苯酚气体；当加热温度高于其熔点时，加合物晶体熔化。本发明人意想不到地发现，双酚-A和苯酚加合物晶体分解压明显高于液态苯酚以及苯酚和双酚-A混合溶液的饱和蒸汽压，这样证明了双酚-A和苯酚的加合物晶体可以在较低的温度下分解并分出苯酚。实验已证明双酚-A对氧极其敏感。因此本发明人提出加合物晶体进行汽-固反应脱酚时，用真空或惰性气体带出苯酚，从而完成了在低温条件下从加合物晶体中直接得到高纯度双酚-A的发明。

本发明的优选实施方案提出了从双酚-A和苯酚的加合物晶体中脱去苯酚，得到高质量的双酚-A的方法，本发明的方法不使用任何溶剂和水，也不采用任何高温过程。正相反，本发明的脱酚方法利用汽-固反应脱去加合物晶体中的苯酚，直接得到高质量的双酚-A。

本发明另一优选实施方案在于提出从双酚-A和苯酚的加合物晶体中脱去苯酚，直接得到高纯度双酚-A的方法，其中包括将该加合物晶体直接供入真空脱酚器或气流脱酚器，在真空或惰性气流的存在下，加合物晶体的温度控制在加合物晶体的熔点以下，该加合物分解为汽-固两相，成气相的苯酚被真空或惰性气流带出脱酚器，经冷凝后回收并重复使用，因此可从脱酚器里直接得到高质量的双酚-A。

本发明的脱酚方法中，加合物晶体的湿含量应控制在大约30%（重量）以下，优选15%（重量）以下并且湿含量越低越好。进行脱酚的装置可以是市场上可得到的真空或气流脱酚装置，例如圆筒真

空干燥器，真空烘箱或流化反应器等。在真空或惰性气体的条件下，物料可处于静止状态，也可以处于翻腾或流化状态。惰性气体作为操作介质，其中包括对双酚-A和苯酚以及它们的加合物晶体不起任何反应的任何气体，例如氮气、氩气等，优选氮气。因此，在脱酚器内应设置换热器以提供汽-固脱酚反应所需的热量。加合物晶体的温度控制在大约40至大约130℃。

加合物晶体受热分解后分为汽/固两相，双酚A为固相，苯酚为汽相。成汽相的苯酚被真空或被惰性气流带出脱酚器，因此可以直接得到高纯度的双酚A。

在本发明的脱酚方法中，可以采用间歇操作过程，也可以采用连续操作过程。在间歇操作过程中，真空脱酚器的操作条件为：温度优选由大约60℃升至大约30℃，升温速度可根据相应的停留时间决定，合适升温速度为大约0.2到大约2℃/分，而优选升温速度为1.2℃/分钟。操作压力为大约2-大约50毫，停留时间大约1至大约4小时。在间歇操作过程中，惰性气流脱酚器的操作条件为：温度优选由大约60℃升至大约130℃，升温速度为大约0.2到大约2℃/分，优选升温速度为大约1.2℃/分钟，停留时间为大约1至3.5小时，惰性气流的速度为大约0.1至大约0.5米/秒。

在连续操作过程中，可将脱酚器内的温度分为至少二个或三个区段，例如对于具有三个区段的过程，第一区段为大约60至大约85℃，第二区段为大约85至大约110℃，第三区段为大约110至130℃。物料通过上述三个区段的操作时间之比例大致为2:1:2，而总的停留时间为大约1至大约4小时。

与已有技术的方法，例如上述专利文献中说明的方法相比较，本发明具有以下明显的优点：

(1) 加合物晶体不必经过高温蒸馏过程脱酚, 操作温度远低于双酚-A 的分解温度, 不会产生新的杂质和带色的物质, 从而得到色相好, 纯度高的产品。

(2) 加合物晶体不必经过溶剂萃取或重结晶过程, 避免了因采用其它溶剂进行萃取或重结晶脱酚而带来的大量溶剂回收问题。本发明脱酚方法的流程得以简化, 因此大幅度减少了设备投资和操作费用。

(3) 用本发明脱酚方法分解加合物晶体制备双酚-A, 单程收率几乎为 100%。

采用本发明的脱酚方法后, 所得双酚-A 产品指标如下:

纯度: > 99.95% (重量)

熔点: > 156.8°C

游离酚: < 100 ppm

灰分: < 0.01% (重量)

色泽 APHA (在 50% 乙醇中): < 10

铁含量: < 0.1 ppm

来自脱酚步骤 3 的一次结晶母液引入浓缩步骤 7 中, 其中将剩余双酚-A 的浓度提高。该浓缩母液然后在步骤或二次结晶器 8 中进行二次结晶操作, 从而同样以双酚-A 和苯酚的加合物晶体形式析出双酚-A。该二次加合物晶体在步骤 9 中得以分离, 然后可任选用上述步骤 3 中得到的已用过的洗涤液对分离出来的晶体进行洗涤。分离出来的二次加合物晶体返回到来自反应-汽提装置的缩合反应混合物流出物料中。这些晶体可通过加热而变成溶液后再将其循环送入来自反应塔的反应混合物。但是, 加热并不是必须的, 因为来自反应-汽提装置的反应混合物的温度已足以使加合物晶体熔化。

来自分离步骤 9 的二次结晶母液可送去进行裂解或裂化操作步骤

10，其中可按任何常规方法，例如上列某些专利或专利申请中所说的方法进行该步骤。然后，将在裂解操作期间形成的焦油从裂解步骤10中排出并将其废弃。在该步骤之中，不能回收的大多数着色物质和杂质可作为焦油而排出操作系统之外。

在裂解或裂化操作步骤中，二次结晶母液中存在的 *o*，*p*-双酚-A 和剩余的 *p*，*p*-双酚-A 裂化而变成可以回收利用的苯酚和对异丙烯基苯酚 (PIPH)。不能裂解的杂质则作为焦油状残留物排出操作系统之外。

从裂化或裂解操作步骤中得到的含苯酚和对异丙烯基苯酚的剩余溶液可送入重排装置，所用重排装置可为任何常见的反应器。在该重排反应器中，苯酚和对丙烯基苯酚相互反应而生成符合要求的 *p*，*p*-双酚-A。之后，将含有新生成的 *p*，*p*-双酚-A 的溶液送回浓缩步骤7。

由于在二次结晶母液中包含芳族着色物质的副产物浓度相当高，所以如果加合物晶体不加以洗涤就进行循环的话，则加合物晶体所夹带的二次结晶母液中的副产物毫无疑问会很明显地污染主要的工艺物料流。对于生产高纯度双酚-A 而言，这是极为不利的。而且，由于在一次结晶母液中的副产物浓度远远低于二次加合物晶体的杂质含量，所以已洗涤一次加合物晶体的液体苯酚可用来洗涤二次加合物晶体。将一次和二次加合物晶体按照此程序进行洗涤，就不会增加洗涤液的用量并且还会最大限度地降低进入主工艺的副产物量，所述主工艺基本上包括缩合反应，一次结晶，分离一次加合物晶体和脱酚。这是本发明的一大优点。

按如上所述得到的双酚-A 产品的纯度远远高于按照目前已知的方法达到的双酚-A 纯度。因此，可采用该双酚-A 产品来制造高质量的聚碳酸酯，该聚碳酸酯质量肯定远远超出用已知的双酚-A 产品

制成的聚碳酸酯质量。

为了获得超纯双酚-A产品，可将脱酚步骤4中收集起来的双酚-A送入步骤5进行重结晶。该高纯度双酚-A的重结晶可在溶剂存在下按任何已知的方式进行。其中所用溶剂可为甲苯和水以及其它通常用于此目的的适宜溶剂。重结晶步骤5的流出物料然后可送入分离步骤6，其中将双酚-A和溶剂分开而获得超纯双酚-A产品。在步骤6中，可按同于上述针对步骤3所说明的方式进行分离。

如上所述获得的双酚-A纯度可达到大约99.999%或以上。

为了更为清楚地说明本发明及其优点，以下列举一些实施例。除另有说明而外，在以下列举的实施例以及整个说明书和后续所附的权利要求书中，所用份数和百分比均按重量计，而所用温度均以摄氏度计。

实施例1

苯酚和丙酮的缩合反应在如上所述的多段悬浮床反应塔中进行。该反应器内径为大约150mm，高为2200mm，并且其内部设有13块多孔塔板，这些多孔塔板在竖直方向上相互隔开大约150mm，所述塔板孔隙率为大约20%。这些多孔塔板上盖有60目筛网，而在筛网上又装有改性的大孔苯乙烯/二乙烯基苯强酸离子交换树脂催化剂。苯酚从最上面一层塔板上送入反应塔，其进料速度为大约5.604Kg/hr。丙酮则分别从第二，第五和第十块塔板以上的三段空间送入反应塔，总进料速度为大约0.494Kg/hr，并且在第二，第五和第十块塔板上的三部分丙酮进料比例分别为大约15.79%：大约31.58%：大约52.63%。循环氮气从第十三块塔板以下的反应塔底部向上通过该反应塔，其流速为大约2.9m³/hr。在反应塔中的反应温度为大约80℃。在反应塔的底部获得反应混合物，其组成为：大约29.16

% (重量) 双酚-A, 大约 69.94 % (重量) 苯酚, 大约 0.686 % (重量) 2,4-双酚-A, 大约 0.323 % (重量) 三酚, 大约 0.0837 % (重量) 色满 (chroman), 大约 0.22 % (重量) 水和大约 0.135 % (重量) 其它物料。该混合物可以连续操作方式直接送入一次结晶器, 其中该反应混合物的温度从大约 80 °C 降为大约 42 °C, 结果得到含有双酚-A 和苯酚以 1:1mol 比例的加合物晶体的晶浆。该晶浆然后进行过滤, 并用新苯酚进料穿透洗涤一次, 其中所用苯酚量为加合物晶体的大约四分之一 (体积), 这样得到加合物晶体。加合物晶体的主粒度为大约 210 μm , 变异系数为大约 37 %, 而晶体纯度为大约 99.90 %。

将该加合物晶体加热到大约 130 °C, 使其熔化。然后再将其送入蒸馏塔中, 在其中除去至少大部分苯酚。该蒸馏塔在大约 50 mmHg (绝对压力) 减压条件下操作。在反应塔顶部的温度为大约 104 °C, 而在反应塔底部的温度为大约 180 °C。含有大约 3 % 苯酚的双酚-A 可在该蒸馏塔底部收集得到, 之后将其连续送入降膜脱酚装置, 该脱酚装置的操作条件如下: 进料温度为大约 180 °C, 在该装置底部的温度为大约 224 °C, 而在该装置操作体系中的操作压力为大约 5 mmHg (绝对压力)。从该降膜脱酚装置排出双酚-A 产品, 其纯度为大约 99.9 % (重量), 游离酚含量为大约 20 ppm, 而色相或色号为大约 10 APHA (在 50 % 乙醇中)。在要求制造高质量双酚-A 时, 该产品的质量足以满足高纯度双酚-A 的需求。

为了获得超纯双酚-A 产品, 可将大约 258 g 如上所述得到的高纯度或聚碳酸酯级的双酚-A 晶体送入溶剂重结晶器中, 该重结晶器用甲苯和水的混合物作为溶剂进行操作。该溶剂混合物含有大约 60.2 g 甲苯和大约 80.6 g 水。温度从大约 85 °C 降为大约 35 °C。

操作时间为大约3.. 5小时(hr)。固-液分离法获得的双酚-A晶体用甲苯进行洗涤。其中甲苯用量为大约120g, 洗涤温度为大约40℃。洗涤之后的双酚-A产品在真空中干燥而得到大约245g超纯双酚-A产品, 其组成如下:

| | |
|--------------|----------|
| 双酚-A | > 99.99% |
| 熔点 | 156.8℃ |
| 游离酚 | 0 |
| 灰份 | 0.01% |
| 铁离子 | 未测得 |
| 色号(在50%乙醇中), | 8APHA. |

比较例1

苯酚和丙酮的缩合反应在固定床反应塔中进行。该反应塔直径为大约70mm, 高4186mm。在反应塔中, 粒状催化剂床层分别设在三段内, 每一段的长度为大约1000mm。向该床层装入与前述多段悬浮床反应-汽提塔中所述的催化剂相同的改性强酸型离子交换树脂。送入反应塔的原料中苯酚与丙酮的mol比例为大约8:1, 并且总进料速度为大约6.05Kg/hr。反应温度为大约70℃。从所用固定床反应塔中排出的缩合反应混合物的组成如下: 大约17.96%(重量)双酚-A, 大约81.35%(重量)苯酚, 大约0.373%(重量)2,4-双酚-A, 大约0.187%(重量)水, 大约0.130%(重量)三酚和大约0.030%(重量)色满。该缩合反应混合物送入低沸点组分分离塔中, 在其中将苯酚的一部分, 在缩合反应过程中形成的水和丙酮分离而得到浓缩物, 其组成如下: 大约30.08%(重量)双酚-A, 大约68.11%(重量)苯酚, 大约0.95%(重量)2,4-双酚-A, 大约0.57%(重

量)三酚, 大约0.12% (重量)色满和大约0.15% (重量)其它物料。

该浓缩物按实施例1所述而再进行重结晶, 过滤, 洗涤和脱酚而得到双酚-A产品, 其组成如下:

双酚-A 99.99%

熔点 156.5 °C

游离苯酚 100 ppm

色号 (在50%乙醇中) 20 APHA

从以上所述比较例中可以清楚地看出, 由于从固定床反应塔排出的缩合反应混合物中双酚-A浓度低, 所以必须使该反应混合物经历一次浓缩操作, 其中除去低沸点组分, 即水之后, 才能在冷却时析出苯酚和双酚-A的1:1 mol 比例加合物晶体。这样一来, 不仅增加了能源消耗并且使要求反应产物多经受一次热作用, 而且还会提高浓缩物中的杂质含量。事实上, 在浓缩物中的杂质含量远远大于在来自多段悬浮床反应-汽提塔的缩合反应混合物中的杂质含量, 因此最后获得的双酚-A产品的色相明显受到影响。

实施例2

基本上按照实施例1所述, 用多段悬浮床反应-汽提塔得到缩合反应混合物。然后可直接将该反应混合物送入结晶装置, 其进料速度为大约6 Kg/hr。反应温度结晶。为了增大加合物晶体的晶粒尺寸并且改善该尺寸分布, 可采用如本说明书所说明的细晶消除系统。在一次结晶器中设置了两台圆筒状过滤器, 该过滤器上包覆了大约120目筛网, 该筛网由不锈钢丝编成, 并且可用外置循环泵将其相互连接起来, 还分别在所用泵前后设置了两台列管式细晶消除器。

在细晶消除系统操作期间，用循环泵将仅仅含有其晶粒度小于 $125\mu\text{m}$ 的细晶的晶浆泵送通过消晶器的管程。温度为 8.5°C 的热水流过其管程。细晶受热熔化之后，再用循环泵使晶浆在经过了设在结晶器内的另一台过滤器后回到一次结晶器。循环泵运输或传送方向每隔大约35分钟变换一次，同时也就改变了两台过滤器的过滤和洗涤功能。从连有细晶消除系统的一次结晶器得到的加合物晶浆进行过滤和洗涤而获得加合物晶体。该加合物晶体的主粒度为大约 $390\mu\text{m}$ ，变异系数为大约 21% ，而加合物晶体纯度高于大约 99.99% 。

该加合物晶体按照实施例1所述进行脱酚而得到双酚-A产品，其性能如下：

| | |
|-------------|-------------------------|
| 双酚-A | 99.95% |
| 熔点 | 156.8°C |
| 游离苯酚 | 20ppm |
| 色号（在50%乙醇中） | 10APHA |

这样得到的双酚-A晶体按照实施例1所述用甲苯-水二元溶剂混合物重结晶后得到超纯双酚-A产品，其性能如下：

| | |
|-------------|-------------------------|
| 双酚-A | $> 99.99\%$ |
| 熔点 | 156.8°C |
| 游离苯酚 | 0 |
| 色号（在50%乙醇中） | 7APHA. |

实施例3

按照同于实施例1所述的方法得到加合物晶体。然后将该加合物晶体送去进行固相脱酚。在该实施例中所用的真空脱酚装置为已经过改进的市场上可得到的真空干燥箱。更具体地讲，该真空干燥器中装

有抽真空系统和冷凝苯酚捕集器。在包含加合物晶体的系统中建立真空，并且在脱酚过程中一直保持大约 10 mmHg（绝对压力）。操作时间为大约 4 小时。在整个脱酚操作期间按程序控制升温办法将温度从大约 50℃ 升到大约 130℃，具体控制过程如下：大约 60 分钟内从大约 50℃ 升到大约 85℃，大约 60 分钟内从大约 85℃ 升到大约 110℃ 并在大约 120 分钟内从大约 110℃ 升到大约 130℃。在真空干燥器中脱酚后直接得到高纯或聚碳酸酯级双酚-A 产品。这样得到的双酚-A 的特征如下：

| | |
|---------------|--------|
| 双酚-A | 99.90% |
| 熔点 | 156.8℃ |
| 游离苯酚 | 85 ppm |
| 色号（在 50% 乙醇中） | 7 APHA |

这样获得的双酚-A 产品按照实施例 1 所述用甲苯-水二元溶剂体系重结晶而得到超纯双酚-A 产品，其特性如下：

| | |
|---------------|----------|
| 双酚-A | > 99.99% |
| 熔点 | 156.8℃ |
| 游离苯酚 | 0 |
| 色号（在 50℃ 乙醇中） | 5 APHA |

实施例 4

按照同于实施例 1 所述程序，从多段悬浮床反应-汽提塔中得到反应混合物。然后将该反应混合物送入与实施例 2 中所述相同的结晶器中，该结晶器与细晶消除器相连，然后在与实施例 2 所述相同的条件下冷却而沉淀出双酚-A 和苯酚的加合物晶体。

这样得到的加合物晶体浆料过滤并进行洗涤后将分离出来的加合物晶体送入真空脱酚装置中，之后在与实施例 3 所述相同的脱酚条件

下从加合物晶体中脱除苯酚。这样得到的双酚-A产品特性如下:

| | |
|---------------|----------|
| 双酚-A | 99.99% |
| 熔点 | 156.8 °C |
| 游离苯酚 | 80 ppm |
| 色号(在50 °C乙醇中) | 7 APHA |

再按照实施例3所述方法用甲苯-水二元溶剂体系将该双酚-A产品重结晶而得到超纯双酚-A产品。这样得到的产品特性如下:

| | |
|---------------|----------|
| 双酚-A | 99.999% |
| 熔点 | 156.8 °C |
| 游离苯酚 | 0 |
| 色号(在50 °C乙醇中) | 5 APHA |

实施例5

按照实施例1所述从多段悬浮床反应-汽提塔中得到大约980 g 缩合反应混合物。该反应塔的操作温度为大约80 °C, 而停留时间为大约1.5小时。送入反应塔的苯酚与丙酮的mol 比例为大约7:1。所得到的缩合反应混合物含有大约31% (重量) 双酚-A, 大约0.58% (重量) 2, 4-双酚-A, 大约0.42% (重量) 其它副产物和杂质。将反应混合物从大约80 °C冷却至大约42 °C, 以1:1的mol比例析出双酚-A与苯酚的加合物晶体, 然后按固-液分离技术得到460.6 g 加合物晶体。

这样得到的加合物晶体送入汽-固脱酚装置中并真空脱除苯酚。在脱酚装置中的操作条件如下: 绝对压力为大约5 mmHg, 物料主体温度控制在大约60 °C至大约100 °C, 而操作时间为大约2.5小时。脱酚之后, 得到大约258 g 高纯度或聚碳酸酯级双酚-A。该产品特性如下:

| | |
|--------------|------------|
| 纯度 | > 99.9 % |
| 熔点 | > 156.8 °C |
| 游离苯酚 | < 100 ppm |
| 灰分 | < 0.01 % |
| 色号 (在50%乙醇中) | < 10 APHA |
| 铁 | < 0.1 ppm |

实施例6

按照实施例5所述方法, 得到大约258g高纯度或聚碳酸酯级双酚-A产品。然后将该双酚-A产品送入溶剂结晶器内。操作时采用甲苯和水作为溶剂, 也就是说采用大约602g甲苯和大约80.6g水。所得到的混合物从大约85°C冷却至大约35°C, 在结晶器中的停留时间为大约3.5小时。固-液分离后得到的双酚-A用甲苯进行洗涤, 其用量为大约120g, 洗涤温度为大约40°C。然后将双酚-A产品真空干燥而得到大约245g超纯双酚-A产品。该产品的特性如下:

| | |
|---------------|------------|
| 双酚-A | > 99.999 % |
| 熔点 | > 156.8 °C |
| 游离苯酚 | 0 |
| 灰分 | < 0.01 % |
| 色号 (在50°C乙醇中) | 5 APHA |
| 铁 | 未测得 |

本发明可用于生产高质量的双酚-A产品, 该产品具有高纯度或聚碳酸酯级纯度, 可高达大约99.9%, 并可达到超高纯度, 也就是可达到99.9%以上, 优选99.99%或以上, 色号低于15

APHA, 优选低于 1.0 APHA, 更优选低于 8 APHA, 甚至 4 APHA。这些双酚-A 产品可用来制造大量的聚合物和其它产品。更具体地讲, 可采用这些双酚-A 产品来制造存储数据所用的光盘。

而且, 如上所述仅仅是根据生产高纯和超高纯双酚-A 的特别优选实施方案而对本发明进行解释和说明。很显然, 在权利要求书中对本技术领域的技术人员而言。

图 1

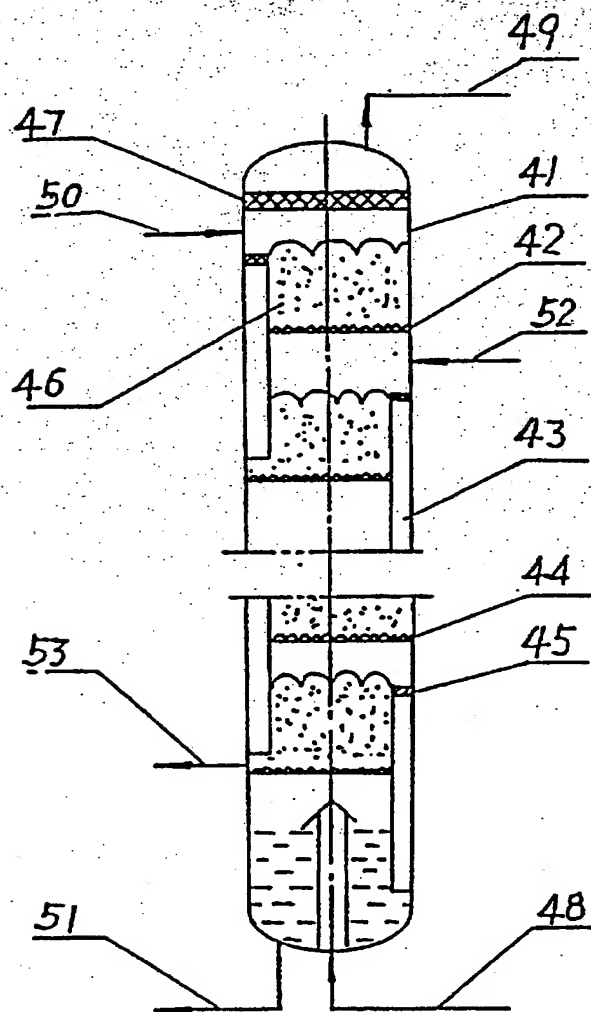


图 2

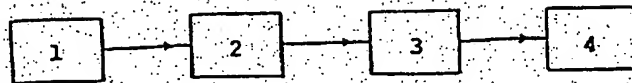


图 3

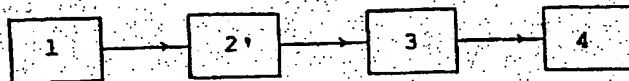


图 4

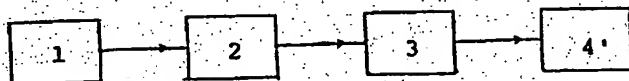


图 5

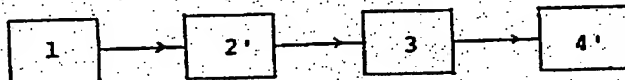


图 6

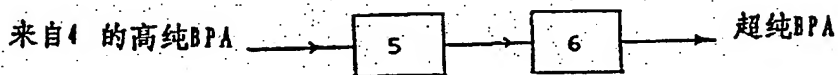


图 7

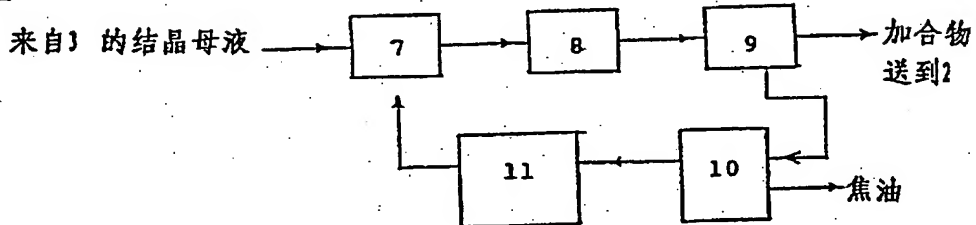
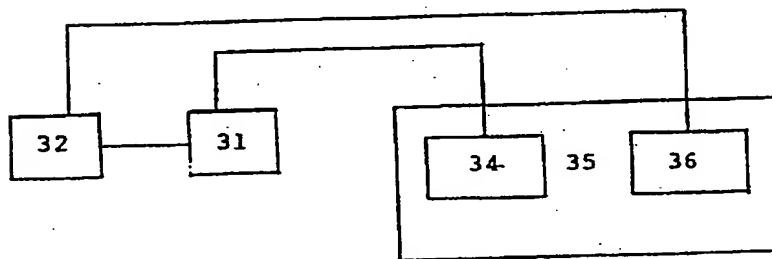


图 8



THIS PAGE BLANK (USPTO)